Regesten

der

Sodafabrikation.

Eine technologisch-historische Skizze

von

Dr. Rudolf Wagner.
Professor der Technologie zu Würzburg.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1866.



Regesten

der

Sodafabrikation.

Eine technologisch-historische Skizze

von

Dr. **Rudolf Wagner,**
Professor der Technologie zu Würzburg.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1866.

A


BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Vorwort.

Seit fast zwei Jahrzehnden mit dem Sammeln von Materialien zu einer Entwickelungsgeschichte der chemischen Industrie, speciell der Sodafabrikation beschäftigt, lag es mir zunächst ob, eine chronologische Zusammenstellung der zuverlässigen und hervorragendsten Momente in dem Entwickelungsgange des genannten Gewerbszweiges anzufertigen, deren Veröffentlichung, setze ich voraus, manchem Fachgenossen willkommen sein wird. Ich wählte zur Bezeichnung meiner Arbeit den bei historischen Arbeiten gegenwärtig üblichen und passenden Namen Regesten, welcher jedoch im vorliegenden Falle nicht in seiner engsten Bedeutung zu nehmen ist.

§. 1.

Wenn wir von den unsichern und der Schärfe entbehrenden Beobachtungen Georg Ernst Stahl's [1]), dass in dem Kochsalz eine eigenthümliche alkalische Base enthalten sei, absehen, so war der französische Naturforscher Duhamel du Monceau [2]) (geb. zu Paris 1700, gest. ebendaselbst 1781) der erste, welcher im Jahre 1736 die Verschiedenheit der Base des Kochsalzes von der der Potasche nachwies und sich dazu eines Weges bediente, der Zeugniss ablegt von dem hohen Forschergeiste und Scharfsinne Duhamel's, der heute noch die Probe der exacten Wissenschaft besteht und in jeder Hinsicht ein mustergültiger genannt werden muss. Er trieb mit Schwefelsäure die an die Kochsalzbase gebundene Säure aus und entfernte die Schwefelsäure des entstandenen Glaubersalzes durch Glühen des letztern mit Kohle, Zersetzen der nun vorhandenen Schwefelleber mit Essig, Eintrocknen der Flüssigkeit und Calciniren des Rückstandes. Letzterer musste die Base des Kochsalzes sein, denn, fragt Duhamel, was konnte es anderes sein? Aber nicht befriedigt von diesem Ergebnisse, suchte er der Basis auf andere, nicht weniger sinnreiche Weise beizukommen. Er führte sein Kochsalz durch Salpetersäure in Würfelsalpeter über

---

1) Specimen Beccherianum, sistens fundamenta, documenta, experimenta. Norimberg. 1702.

2) Mémoires de l'Académie des sciences 1736 p. 215.

und verpuffte diesen mit gepulverter Kohle. Durch Auslaugen des Rückstandes erhielt er das nämliche Alkali wie aus dem Glaubersalz. Fürwahr, mancher mühselige Versuch der spätern Zeit, von Crell (1778) und Kirwan (1789) an, bis auf die jüngste Vergangenheit herab, wo das von Duhamel befolgte Princip zum Gegenstande verlangter und ertheilter Patente gemacht wurde, wäre wol unterblieben, wenn nicht das Studium der Geschichte von vielen der der Technik zugewandten Chemiker zu ihrem grössten Nachtheil unterlassen worden wäre.

Zur Kenntniss der wahren Natur der neuen Basis und zur Widerlegung vielfach verbreiteter irriger Ansichten über Duhamel's Arbeit, die sich bei einigen Gelehrten der damaligen Epoche, insbesondere bei dem Berliner Professor der Chemie Pott (1740) und dem Schweden H. Brandt (1743) geltend machten, ja selbst zu anregenden Versuchen über die Verwendung der Soda in technischer Hinsicht, trugen mächtig die lichtvollen Arbeiten des Apothekers Andreas Sigismund Marggraf in Berlin (geb. 1709, gest. 1782) bei, des nämlichen Mannes, der als der intellectuelle Urheber der Rübenzuckerindustrie angesehen werden muss. Mit logischer Schärfe zeigt er auf dem in den exacten Naturwissenschaften allein zulässigen Wege, auf dem des Experimentes [1]), dass das Alkali des gemeinen Salzes von dem der Potasche verschieden sei. Er bewies die Verschiedenheit a) durch die grössere Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser im Vergleich zu dem aus Potasche und Schwefelsäure entstehenden Salze; b) durch den Umstand, dass die Kochsalzbasis mit Salpetersäure kubischen Salpeter liefere, während das Alkali der Vegetabilien unter gleichen Umständen ein in Säulen

1) Opuscules chimiques, Paris 1762, Vol. II, Dissertat. XXIV p. 331.

krystallisirendes Salz bilde; ersteres gebe auf glühenden Kohlen, unter Verpuffen, eine gelbe, letzteres eine bläuliche Flamme; c) mit Salzsäure verbunden, erhielt Marggraf mit der Kochsalzbasis, die er nach Duhamel's Verfahren durch Verpuffen von kubischem Salpeter mit Kohle gewonnen hatte, gewöhnliches Kochsalz, während die vegetabilische Basis mit Salzsäure das vom Kochsalz verschiedene Digestivsalz des Sylvius lieferte. Er wies endlich nach, dass die Kochsalzbasis von dem aus der Pflanzenasche ausgeschiedenen Alkali dadurch sich unterscheide, dass es an der Luft nicht zerfliesse. Ungeachtet der von Marggraf gegebenen Charakteristik, die noch heute den strengen Anforderungen der Wissenschaft genügen würde, fanden die Ergebnisse der Versuche nur schwer Eingang und selbst gelehrte Körperschaften setzten Zweifel in die Richtigkeit der Schlussfolgerungen. So die Göttinger Societät, welche im Jahre 1782 noch als Preisfrage aufgab, ob das Alkali der Vegetabilien und das aus dem Kochsalz abgeschiedene Mineralalkali nicht nur Varietäten seien und ob man die eine Art nicht in die andere überführen könne.

Dass die am Meeresgestade und im Meere selbst vegetirenden Pflanzen Alkali enthalten, das durch Einäscherung der betreffenden Pflanzen gewonnen werden könne, war eine seit Jahrhunderten bekannte Thatsache. Gründete sich ja darauf die Fabrikation der Soda in Spanien und im mittägigen Frankreich, die eine reichlich sprudelnde Finanzquelle, namentlich für Spanien, abgab. Duhamel schon versuchte 1736 [1]) die Frage zu beantworten, ob die Art des Alkali in der Pflanze eine Folge sei der specifischen Verschiedenheit der Pflanzen selbst, oder, wie er ausdrücklich hervorhebt, eine Folge der Beschaffenheit

1) Mémoires de l'Académie des sciences de Paris 1736 p. 215.

des Bodens. Zu dem Ende säete er vom Meeresstrande bezogene Samen von *Salsola Sodae* auf seinem tief im Binnenlande gelegenen Landgute zu Denainvilliers aus und setzte seine Vegetationsversuche eine Reihe von Jahren fort. Da er jedoch vor deren Beendigung seine chemischen Arbeiten zu unterbrechen veranlasst war, so übergab er Cadet die Fortsetzung der Untersuchung, welche zeigte, dass in dem ersten Jahre die Soda in der Asche vorherrschte, dass in den folgenden Jahren das Kali beträchtlich zu nahm und nach mehreren Generationen fast nur noch Kali nachzuweisen war.

Nachdem die Existenz des Mineralalkalis als eigenthümlicher Base, die fortan den Namen Natron erhielt, erwiesen und das Vorkommen desselben im Kochsalz, im Glaubersalz, im kubischen Salpeter und selbst im Tinkal (Borax) dargethan worden war, ermöglichten es die Fortschritte in der Mineralanalyse noch ehe das achtzehnte Jahrhundert ablief, in vielen Mineralien und Gesteinen Natron nachzuweisen. Für unsern Zweck genügt es, der unsterblichen Arbeiten eines Klaproth (geb. 1743 zu Wernigerode am Harz, gest. 1817 zu Berlin) und eines Vauquelin (geb. 1763, gest. 1829) dankbar zu gedenken, durch welche das Vorkommen des Natron in vielen feldspathigen Gesteinen und in dem grönländischen Mineral, dem Kryolith[1]) nachgewiesen wurde. Letzteres Mineral ist, seitdem die grossen Lager auf Grönland erschlossen, für die chemische Industrie, insbesondere für die Sodafabrikation, ein höchst bedeutsamer Körper geworden.

§. 2.

Um die Ergebnisse der wissenschaftlichen Chemie für die Technik fruchtbar zu machen, so weit sie sich auf die

1) Martin Heinrich Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, Berlin 5 Bde. 1795—1810 (Bd. III p. 214).

Darstellung von Soda im Grossen bezogen, schrieb die frühere Akademie der Wissenschaften in Paris im Jahre 1775 einen Preis von 2400 Fr. aus für die Umwandlung des Kochsalzes in Soda. Der erste Bewerber, der erste überhaupt, der das Problem der industriellen Sodabereitung zu lösen versuchte, war 1778 der Pater Malherbe (von den Benediktinern). Er bediente sich des Glaubersalzes, des metallischen Eisens und der Holzkohle, welche Materialien in einem Flammenofen calcinirt wurden. Die calcinirte Masse lieferte beim Auslaugen Soda. Mit welchem Erfolge das Verfahren ausgebeutet werden konnte, zeigt der Umstand, dass bereits im Jahre 1779 ein Techniker Alban in Javelle bei Paris eine Sodafabrik gründete, die das Verfahren von P. Malherbe befolgte. Man weiss nicht, aus welchen Gründen, aber beim Ausbruch der französischen Revolution bestand die Fabrik nicht mehr. Das Verfahren jedoch, von Dumas[1]) von Neuem der Aufmerksamkeit der technischen Chemiker empfohlen, ging nicht verloren, sondern trat in verbesserter Gestalt (durch E. Kopp[2])) im Jahre 1855 wieder auf, um in einer englischen Fabrik adoptirt und mit Vortheil ausgebeutet zu werden. Den theoretischen Theil des Malherbe-Kopp'schen Sodabildungsprocesses hat A. Stromeyer[3]) im Jahre 1858 in einer geistvollen Arbeit zu erörtern versucht.

Guyton de Morveau und Carny errichteten im Jahre 1782 zu Croisic (in der Picardie) eine Fabrik, in welcher (nach dem von Scheele 1775 entdeckten Verfahren) Soda aus einem befeuchteten Gemisch von Kochsalz und Kalk der Luft ausgesetzt wurde, wo nach einiger

1) Dumas, Handbuch der angew. Chemie, 1832, Vol. II p. 492.

2) Jahresbericht 1855 p. 56; 1856 p. 62.

3) Annal. der Chemie u. Pharm. CVII p. 333; Jahresbericht 1858 p. 102.

Zeit die Soda als Ausblühung auf der Oberfläche erschien. Nach kürzester Frist ward jedoch das neue Etablissement von fiscalischen, durch das Salzmonopol hervorgerufenen Massregeln betroffen, die den Untergang der Fabrik nach sich zogen. Es ist zu vermuthen, dass auch ohne jene Zwischenfälle das nicht fördernde und kostspielige Verfahren erhebliche Finanzresultate nicht zu Tage gefördert haben würde.

Ein anderer Vorschlag rührt von De la Metherie (1789) her. Nach ihm soll man Glaubersalz mit Kohle glühen, wodurch schweflige Säure entweichen und kohlensaures Natron auftreten sollten, während in Wirklichkeit Schwefelnatrium auftritt. Trotz der irrigen Interpretation des Vorganges trug das Verfahren dennoch den Keim der Methode in sich, welche, wie wir bald sehen werden, die Grundlage der heutigen Sodafabrikation, ja man könnte sagen, der gesammten, auf chemische Grundsätze basirten Industrie ist. Es sei bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt gelassen, dass länger als ein halbes Jahrhundert nach De la Metherie einer der grössten Chemiker aller Zeiten vorschlug, durch Calcination eines Gemenges von Glaubersalz mit Sägespänen Soda darzustellen, in welchem Falle die durch Verbrennen des Holzes entstandene feuchte Kohlensäure das Schwefelnatrium in Soda umwandeln sollte.

Eine dritte Sodafabrik, die bereits vor dem Ausbruche der französischen Revolution im Betriebe war, ist die von Athenas in Paris, in welcher Kochsalz zuerst mittelst Eisenvitriol, später durch Rösten mit Schwefelkies oder kieshaltiger Braunkohle in Glaubersalz und letzteres hierauf nach der Methode des P. Malherbe in Soda übergeführt wurde.

Keine dieser Fabriken, obgleich es an Kapital und Intelligenz — die hervorragendsten Chemiker Frankreichs

liehen dem neuen Gewerbszweige alle Unterstützung — nicht gebrach, prosperirte, keine vermochte Soda massenhaft auf den Markt zu bringen, kein Product konnte an Qualität und Preis mit der aus Spanien importirten Soda aus Strandpflanzen concurriren, und schon fürchtete man den Untergang der neuen Industrie. Da betrat die industrielle Arena ein Mann, dessen Namen für alle Zeiten auf das innigste mit dem Wohl und Wehe der Sodafabrikation verknüpft ist, dem man längst in England und Frankreich hätte eherne Monumente errichten müssen, wenn Verdienst und Dankbarkeit correlate Begriffe wären. Wir sprechen von Nicolas Leblanc, geb. zu Issoudun im Jahre 1753.

Die Geschichte dieses Mannes, die eines der wichtigsten Blätter in der Entwickelungsgeschichte der Industrie bildet, welche — sprechen wir es hier unverholen aus — gegenwärtig ein Kapitel in der Weltgeschichte beansprucht, bestätigt uns nur zu sehr, wie kummervoll im allgemeinen das Loos derer fällt, die sich durch die nützlichsten Entdeckungen auf dem Gebiete des Wirthschaftslebens um die Menschheit Verdienste erworben. Gutenberg hatte nichts von seiner Erfindung als gerichtliche Executionen und kärglichen Lohn im Dienste eines andern. Kepler ging elend zu Grunde. Friedrich List endete in Verzweiflung durch Selbstmord in den Alpen. Wer erhielt den Lohn für die Impulse, welche James Watt's gewaltige Erfindung dem wirthschaftlichen Leben der Völker gegeben, wer den Lohn für die unsterblichen Leistungen eines Hargreaves, eines Arkwright, eines Wyatt, eines Crompton, eines Jacquard — Leistungen, in welchen der Fortschritt ganzer Zeiten sich verkörpert? Und Leblanc? Er machte leider keine Ausnahme! Obgleich er als Schöpfer der Sodaindustrie den Nationalwohlstand um Millionen erhöht, gebrach es ihm selbst an

Brod. Gebrochen an Leib und Seele endete er im Jahre 1806 im Armenhause und zwar durch seine eigene Hand! Napoleon III. hat es in der zweiten Hälfte des laufenden Jahrhunderts unternommen, an den Enkeln Leblanc's die Schuld zu sühnen, die Frankreich seit fünfzig Jahren auf sich geladen.

Nicolas Leblanc war Leibchirurg des Herzogs von Orleans, der später als Egalité eine unrühmliche Rolle in der französischen Revolution spielte, und beschäftigte sich eifrig mit chemischen Arbeiten. Durch die von der Akademie der Wissenschaften ausgeschriebene Preisfrage veranlasst, gab er sich auch mit Versuchen über die Umwandelung des Kochsalzes in Soda ab. Er sagt in seiner Concurrenzschrift[1]: „Meine Versuche haben mir gezeigt, dass die bisher bekannt gewordenen Verfahren unvollständig, ungenügend oder zu kostspielig seien. Der Bürger Lamétherie veröffentlichte kürzlich im *Journal de physique* seine Beobachtungen über die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Calciniren desselben mit Kohle und sprach dabei aus, wie er glaube, dass weitere Versuche ohne Zweifel das Mittel zur vollständigen Zersetzung des Glaubersalzes an die Hand geben würden. Ich fasste diese Idee auf und fand, dass ein Zusatz von kohlensaurem Kalk das Problem vollkommen löse; ich theilte Lamétherie meinen Erfolg mit, denn ich verdanke das günstige Ergebniss meiner Versuche seinen Beobachtungen, welche die Veranlassung meiner Arbeit waren.“ Wie aus den von Dumas im Jahre 1856 angestellten Untersuchungen folgt, machte Leblanc im Jahre 1789 dem Herzog von Orleans den Vorschlag, das neue Verfahren der Sodafabrikation fabrikmässig auszubeuten. Ehe der Herzog jedoch auf diese Vorschläge einging, er-

1) Compt. rend. 1856 XLII p. 557.

bat er sich ein Gutachten von d'Arcet, Professor der Chemie am Collége de France in Paris, welches, nachdem das Verfahren von d'Arcet's Assistenten, Dizé probirt und für vortheilhaft erkannt worden war, in folgender Weise ausgetsellt wurde: „Der Unterzeichnete, Professor der Chemie am Collége roïal de France etc., bezeugt, dass das beiliegend beschriebene Verfahren genau das nämliche ist, welches unter meinen Augen und zu wiederholten Malen im Kleinen wie im Grossen erfolgreich ausgeführt wurde; man zersetzt durch den Process das Kochsalz und stellt dadurch die Base oder die Soda im Zustande grosser Reinheit dar. Eben so bezeuge ich, dass durch das nämliche Verfahren mit Leichtigkeit Salmiak [1]) fabricirt werden kann. Paris, d. 24. März 1790. D'Arcet." Auf dieses Zeugniss hin fand sich der Herzog von Orleans bereit, für das Unternehmen, mit welchem eine unter der Leitung von Dizé stehende Bleiweissfabrik verbunden werden sollte, Geld zu bewilligen. Er verpflichtete sich, in die Hände eines gewissen Shée, welcher als Rentenverwalter des Herzogs auftritt, 200,000 Livres zu deponiren. Leblanc sollte eine Besoldung von 4000 Liv., Dizé eine solche von 2000 Liv. erhalten, sobald der Antheil an dem Gewinn sich nicht auf die Höhe der genannten Summen beliefe. Dem Herzoge sollte sein Kapital mit 10 % Verzinsung von dem ersten Gewinn des Unternehmens zurückgezahlt werden. In der Folge sollte eine Vertheilung des Gewinns stattfinden in der Weise, dass $^9/_{20}$ der Herzog, $^9/_{20}$ Leblanc und Dizé und $^2/_{20}$ Shée bekämen. Am 25. September 1791 erhielt Leblanc vom Comité d'Agriculture

1) In seiner Beschreibung des neuen Verfahrens empfiehlt nämlich Leblanc die bei der Umwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz sich entwickelnde Salzsäure behufs der Salmiakdarstellung in Ammoniakflüssigkeit zu leiten.

et du Commerce de l'Assemblée nationale ein Patent auf sein Verfahren für fünfzehn Jahre.

Die Fabrik wurde in Saint-Denis (oder Franciade) angelegt und der Erfolg sprach für die Güte des Verfahrens und der zweckmässigen Leitung.

Da führten die Ereignisse der Revolution zur Beschlagnahme der Güter des Herzogs und auch der Sodafabrik.

Zu der nämlichen Zeit verlangte der Wohlfahrtsausschuss auf den Antrag des Bürgers Carny hin, der Mitbesitzer einer Sodafabrik in Croisic war, in welcher Glaubersalz mittelst Kochsalz und Schwefelkies erzeugt wurde, dass alle Geheimnisse in Hinsicht auf Sodafabrikation im Interesse des Vaterlandes Gemeingut werden sollten. Das bezügliche Dekret (1793) lautet: „In Erwägung der Pflichten der Republik, welche ihr gebieten, die Kraft der Freiheit mit aller Macht auf alle Gegenstände zu lenken, welche die Basis der wichtigsten Industriezweige bilden, Pflichten, welche ihr ferner gebieten, die Fesseln der Handelsabhängigkeit abzustreifen und aus ihrem eigenen Schoosse Alles, was die Natur darin niedergelegt hat, an das Tageslicht zu fördern, ebenso um die gehässigen Zwangsmittel zu entkräften, als um die Gaben des Bodens und der Gewerbthätigkeit in Anspruch zu nehmen: in Erwägung Dessen ist beschlossen und sind alle Bürger gehalten, alle ihnen bekannten Mittel und Wege der Sodaerzeugung binnen zwei Dekaden bei einer besondern Commission zum Besten des Staates und mit Hintansetzung aller besondern Vortheile und Privatspeculationen niederzulegen." Die Commission bestand aus den Herren Lelièvre, Pelletier, Giroud und d'Arcet. Leblanc und Dizé beeilten sich der Aufforderung Folge zu leisten und ihr Verfahren der Oeffentlichkeit preiszugeben. Eben so ausser Carny noch Alban (Nachfolger von P. Malherbe), Athenas und

der Eigenthümer des Processes von Lamétherie, Ribeaucourt. Dazu kam noch das inzwischen in Frankreich bekannt gewordene, im Jahre 1775 entdeckte Verfahren des schwedischen Chemikers Scheele, Kochsalz durch Bleiglätte in Soda überzuführen. In dem amtlichen Berichte der Commission [1]), welche die sechs verschiedenen Methoden zu prüfen hatte, sind die Vorzüge des Leblanc'schen Verfahrens vor den meisten andern Methoden hervorgehoben, doch ist es für die Geschichte der Sodafabrikation von Wichtigkeit, dass die Commission die Methode von P. Malherbe und Athenas für die ökonomisch-vortheilhafteste hielt, besonders, wenn man Pyrite oder schwefelkieshaltige Braunkohlen zur Ueberführung des Kochsalzes in Glaubersalz verwende!

Leblanc war durch die Beschlagnahme der Fabrik in Saint-Denis und das Bekanntwerden seines Verfahrens in bittere Armuth versetzt und obgleich das Gouvernement ihm später die Fabrik zurückgab und mehrere Minister des Innern, so wie die Société d'encouragement pour l'industrie nationale namhafte Unterstützungen an Geld ihm zukommen liessen, gelang es doch nicht, die Fabrik in Betrieb zu setzen. Er starb — wie oben erwähnt — im Jahre 1806.

Mit ihm ging jedoch nicht sein Verfahren zu Grunde. Denn bereits im Jahre 1806 entstehen Sodafabriken, die eine von Parjin in Paris, die andere in Dieuze, und schon bringt die Pariser Industrieausstellung des nämlichen Jahres Spiegel aus der Fabrik zu Saint-Gobain, zu deren Herstellung künstliche Soda, nach Leblanc's Verfahren erhalten, verwendet worden war. Später trug D'Arcet zur Verbesserung der Methode wesentlich dadurch bei, dass

1) Bullet. des sciences, par la société philomat. de Paris Tom. I (de Juillet 1791 à Ventose An VII) p. 77.

er den ursprünglichen rechtwinkligen Ofen Leblanc's in einen elliptischen überführte. Seitdem entwickelte sich die Sodafabrikation in Frankreich von Jahrzehnd zu Jahrzehnd immer mehr und mehr. In England wurde das Leblanc'sche Verfahren durch W. Losh [1]) (geb. 1770, gest. 1861) bekannt, im Grossen aber zuerst 1823 durch James Muspratt ausgebeutet. Welch' enormen Aufschwung die englische Sodafabrikation in verhältnissmässig kurzer Zeit genommen und in welchem Grade dadurch der Preis der Soda sich erniedrigte, ergiebt sich aus nachstehenden Daten [2]):

1814 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 60 Pfd. St., calcin. Soda — Pfd. St.

1824 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 15 Pfd. St., calcin. Soda 24 Pfd. St.

1861 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 4½ Pfd. St., calcin. Soda 8 Pfd. St.

1865 kostete die Tonne (= 20 Ctr.) krystall. Soda 4 Pfd. St., calcin. Soda 7½ Pfd. St.

In Deutschland wurde unsers Wissens zuerst um das Jahr 1828 in der chemischen Fabrik von Hermann u. Sohn in Schönebeck Soda nach Leblanc's Verfahren dargestellt. Im Jahre 1843 betrug die jährliche Production der Fabrik jedoch nicht viel mehr als 200 Tonnen [3]). In chronologischer Hinsicht die zweite Sodafabrik war wol

1) William Gossage, History of the Soda Manufacture, Liverpool 1863 p. 10.

2) Gegenwärtig (1866) giebt es in Grossbritannien gegen 50 Sodafabriken, worin jährlich producirt werden

calcinirte Soda	4,225,000	Ctr.
krystall. „	2,500,000	„
Bicarbonat	300,000	„

3) Amtl. Bericht der Gewerbeausstellung in Berlin 1844; Berlin 1846, Bd. II, 2. Abtheil. p. 17.

die von Pfeiffer, Schwarzenberg u. Co. in Cassel, ihr folgte eine Fabrik in Duisburg, eine im Schwarzwalde u. s. f. [1]). Ungeachtet der seit 1860 etwa durch das Erschliessen mächtiger Steinsalzlager in Stassfurt, in Erfurt, durch zweckmässigere Benutzung der bekannten Lager am Neckar, in Südbayern, in den Rheinlanden und in Westfalen, niedrigeren Salzpreise, producirt der Zollverein doch bei weitem noch nicht die Hälfte seines Bedarfes. Was Oesterreich betrifft, so entwickelt sich die Sodafabrikation in diesem mit Steinsalz, Schwefelkies und Kohle reichlich versehenen Reiche in keiner den Bedürfnissen entsprechenden Weise. Im Jahre 1824, als man in andern Culturstaaten die hohe wirthschaftliche Bedeutung des Leblanc'schen Sodafabrikationsverfahrens längst erkannt, konnte St. von Keess [2]) noch die Behauptung aussprechen: „Da die Soda, ausser dem Glase, keinen sehr ausgedehnten Gebrauch hat, so scheint die Bereitung derselben, wenigstens bis jetzt, nicht am Platze zu sein." Im Jahre 1861 betrug nach amtlichen Veröffentlichungen [3]) die Menge der producirten Soda (der künstlichen und der natürlichen) in Oesterreich nur 7500 Tonnen [4])!

---

1) Es ist zu bedauern, dass die Verfasser der Ausstellungsberichte über die Chemikalien der Ausstellungen zu München (1854), Paris (1855) und London (1862) über die statistischen Verhältnisse der Sodafabrikation in Deutschland keine Angaben brachten.

2) St. von Keess, Darstellung des Fabriks- und Gewerbewesens, Wien 1824, Theil I p. 632.

3) J. Arenstein, Oesterreich auf der internationalen Ausstellung 1862; Wien 1862, p. 17.

4) In der Industrie-Statistik der österreich. Monarchie für das Jahr 1858, Wien 1861, Heft III p. 83 finden sich über die statistischen Verhältnisse der österreichischen Sodafabrikation folgende Notizen: Die erste Sodafabrik wurde auf Grundlage des billigen Bezuges des Wieliczkaer Steinsalzes und der mährisch-schlesischen Steinkohlen zu Hruschau

§. 3.

Die wichtigsten Vorschläge zur Fabrikation von Soda sind in folgender Uebersicht (nach den natronhaltigen Materialien geordnet) zusammengestellt. Die Rohmaterialien sind:

I. Kochsalz; IV. Kryolith;
II. Glaubersalz; V. Natronfeldspath.
III. Natronsalpeter;

I. Soda aus Kochsalz.

1) mittelst Bleioxyd. Im Jahre 1773 machte Scheele die Beobachtung, dass das Kochsalz durch Bleiglätte zersetzt werde; eine Kochsalzlösung durch eine Schicht von Bleiglätte filtrirt, werde zu Aetznatron, welches

---

in Mähren begründet. Unter ähnlichen Verhältnissen entstand die Sodafabrik zu Petrowitz in Schlesien. Beide Etablissements stehen noch heute in regem Betriebe. Dagegen sind zwei Fabriken (zu Triest und Fiume) von der Erzeugung der Soda wieder abgegangen. Eine dritte ältere chemische Fabrik (zu Hall) beschränkt sich auf die Erzeugung geringer Mengen von Soda, da sie ihr Augenmerk bei der Salzverarbeitung vorzüglich auf die Production von Salzsäure und Chlorkalk richtet. Eine vierte Fabrik (zu Prag) beschäftigt sich neben der Erzeugung anderer chemischer Producte auch mit der Darstellung von Soda. Eine fünfte Sodafabrik, basirt auf die Verarbeitung zollfrei eingeführten Salzes (aus Preussen) und auf den Absatz an die böhmischen Glasfabriken, wurde im Jahre 1856 zu Aussig in Böhmen gegründet und für eine Erzeugung von 70,000 Zollcentnern Soda und Aetznatron, dann 120,000 Zollcentnern Glaubersalz und 15,000 Zollcentnern Chlorkalk eingerichtet, wobei eine Production von 150,000 Zollcentnern Salzsäure als Nebenproduct sich ergeben würde. Im Jahre 1858 hatte dieses Etablissement noch nicht seine volle Thätigkeit entfaltet. Die genannten fünf Fabriken haben im Jahre 1858 eine Menge von 51,374 Zollcentnern krystallisirter und calcinirter Soda erzeugt. Ein weiterer Betrag von 154,426 Zollcentnern wurde im genannten Jahre aus dem Auslande (Zollverein und England) bezogen, und zwar für den inländischen Verbrauch, da dieser bedeutenden Einfuhr nur eine Ausfuhr von 739 Zollcentnern Soda gegenübersteht.

an der Luft in Soda übergehe. Diese Beobachtung wurde 1775 bekannt, wo sie T. Bergman in seinen Anmerkungen zu H. T. Scheffer's Vorlesungen über Chemie [1]) als von Scheele herrührend bezeichnet. In England wurde — wie Kirwan 1782 [2]) mittheilt — zuerst nach diesem Principe Soda fabricirt. Den nebenbei erhaltenen gelben Rückstand verwendete man als gelbe Farbe. Das nämliche Verfahren liess sich 1787 Turner für England patentiren, wobei das Hauptproduct jedoch das basische Chlorblei (Turners-Gelb, Patentgelb) blieb und das Natron nur als Nebenproduct betrachtet wurde. Mehrere Chemiker sprachen sich gegen das neue Verfahren aus, so Göttling (1781) und Achard (1784). Ein günstiger Bericht dagegen liegt aus dem Jahre 1793 vor, wo der Wohlfahrtsausschuss in Paris neben fünf anderen Sodafabrikationsverfahren auch über das auf die Zersetzung des Kochsalzes durch Bleiglätte basirte sich auszusprechen hatte. Es ist als von Chaptal und Bérard [3]) herrührend aufgeführt. Im Jahre 1840 hielt es Anthon in Prag auf Grund angestellter Versuche für nicht unwahrscheinlich, „dass sich nach diesem Principe mit Vortheil fabrikmässig werde arbeiten lassen.“ Derselben Ansicht schien sich W. Stein 1857 [4]) noch zuzuneigen. — Das nämliche Verfahren der Sodafabrikation ist übrigens auch auf die Namen Curaudau [5]) in Frankreich, und Watt und Thebutt in England patentirt worden.

---

1) H. T. Scheffer, Vorlesungen über Chemie; übersetzt von Weigel, Greifswalde 1779, p. 131.

2) Kirwan, Neue Entdeckungen in der Chemie. V. 1782, p. 278.

3) Vergl. Loysel, Anleitung zur Glasmacherkunst, Frankfurt 1802, Bd. I p. 219; II p. 36.

4) Prechtl's Supplemente, Stuttgart 1857, Bd. I p. 510.

5) Journ. de phys. 1792 Août p. 108.

2) mittelst Potasche. Bergman war, so viel man weiss, der erste, der die Zersetzbarkeit einer Kochsalzlösung durch Potasche constatirte und nachwies, dass beim Abdampfen der Lauge zuerst Chlorkalium und dann Soda anschiesse. Die erste ausführliche Beschreibung des Verfahrens rührt dagegen vom Hofapotheker Meyer in Stettin (1784 [1])) her. Dieselbe Methode empfahl Samuel Hahnemann (1787 [2])), ferner die Chemiker Wiegleb und Westrumb [3]), Kastelleyn [4]) und Remler [5]).

Nicht unerwähnt darf bei dieser Gelegenheit bleiben, dass nach dem gleichen Verfahren Bischoff [6]) in Lausanne zweifach-kohlensaures Natron darzustellen suchte, indem er in eine wässrige Lösung von gleichen Aequivalenten Potasche und Kochsalz Kohlensäuregas leitete, wo Natronbicarbonat sich abschied und Chlorkalium in der Mutterlauge blieb.

3) mittelst Aetzkalk. Scheele [7]) nahm 1773 wahr, dass aus einem feucht gehaltenen Gemisch von Kochsalz und Aetzkalk an der Luft nach einigen Wochen Soda efflorescire. Auf diese Beobachtung hin, die, wie es scheint, unabhängig von Scheele auch von den französischen Chemikern Proust, Pelletier und Deyeux gemacht wurde, erhielten Guyton-Morveau und Carny 1782 ein französisches Privilegium der Sodabereitung, welches in der That, obgleich ohne erhebliche Ergebnisse, kurze Zeit zu Croisic in der Picardie ausgebeutet wurde. — Aus einer Lösung von Kochsalz schlägt eine Lösung

1) Crell's chem. Annal. 1784 II p. 126.
2) Loysel II p. 38.
3) Crell's chem. Annal. 1787 II p. 387.
4) Crell's chem. Annal. 1797 I p. 39.
5) Göttling's Almanach 1785 p. 73.
6) Dingl. polyt. Journ. IV p. 380.
7) Vetensk. Acad. Handling. 1779 XL p. 158—160.

von zweifach-kohlensaurem Kalk Natronbicarbonat nieder, eine Reaction, durch welche in der Natur die Bildung von Sodaefflorescenzen auf kochsalzhaltigem Terrain vor sich zu gehen scheint.

4) mittelst kohlensaurem Ammoniak. Hemming, Dyar, Grey und Harrison[1]) nahmen 1838 in England ein Patent auf die Zerlegung von Kochsalz durch zweifach-kohlensaures Ammoniak, wobei Natronbicarbonat sich ausscheidet und Salmiak in Lösung bleibt. Das Natronbicarbonat wird erhitzt, um es in Soda zu verwandeln; die dabei entweichende Kohlensäure wird zur Ueberführung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak in zweifach-kohlensaures Salz benutzt. Dieselbe Methode wurde Türck[2]) und Schloesing[3]), ersterem am 26. Mai 1854, letzterem am 21. Juni für England patentirt. Die im Jahre 1858 von Th. Bell[4]) aufgefundene und in England patentirte Darstellungsart kommt auf das nämliche Princip hinaus. Heeren[5]) hat das an sich nicht uninteressante Verfahren auf seine Ausführbarkeit im Grossen geprüft und glaubt es nur bedingt empfehlen zu sollen.

5) mittelst Magnesiabicarbonat. Nach W. Weldon[6]) bringt man 1 Aequiv. Kochsalz und 1 Aequiv. Magnesia (oder kohlensaure Magnesia als Magnesit oder auch vielleicht in Form von Dolomit) in einem starken Gefäss mit einer kleinen Menge Wasser zusammen und pumpt

---

1) E. F. Leuchs, Fabrikation des Natrons 1844 p. 116.

2) Barreswil et Girard, Dictionnaire de chimie industrielle Paris 1861 Tome I p. 235.

3) Jahresbericht 1855 p. 60.

4) Rep. of patent-invent. Juny 1858 p. 463; Jahresbericht 1858 p. 102.

5) Dingl. polyt. Journ. CXLIX p. 47; Jahresber. 1858 p. 97.

6) Mechanic's Magazine 1866 March p. 164.

dann Kohlensäuregas hinein. Es bildet sich Magnesiabicarbonat, welches sofort Kochsalz unter Bildung von sich abscheidendem Natronbicarbonat und löslich bleibendem Chlormagnesium zersetzt. Das durch Waschen mit kaltem Wasser von allem Chlormagnesium befreite Natronbicarbonat wird durch Erhitzen in Soda übergeführt, wobei die entweichende Kohlensäure wieder verwendet wird.

6) mittelst Oxalsäure. Die Versuche über die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch Oxalsäure zerfallen in zwei Kategorien, *α*) in solche, bei welchen die Oxalsäure verloren geht und *β*) in diejenigen, bei denen die Oxalsäure wieder erhalten wird. Die Versuche der ersten Kategorie haben für den technischen Chemiker kein Interesse. Es sei daher auch nur die von v. Kobell[1]) nachgewiesene Zersetzung des Kochsalzes durch Oxalsäure in der Glühhitze erwähnt, wobei kohlensaures Natron gebildet wird und Kohlenoxyd und Salzsäure entweichen. Die Versuche der Abtheilung *β*, bei welchen die Oxalsäure wieder gewonnen wird, gründen sich sämmtlich auf die Schwerlöslichkeit des zweifach oxalsauren Natrons in Wasser und werden auf die Weise ausgeführt, dass man eine concentrirte Lösung von Kochsalz mit überschüssiger Oxalsäurelösung fällt und das oxalsaure Natron durch Kochen mit Kalkmilch in oxalsauren Kalk (aus welchem man die Oxalsäure wieder abscheidet) und Aetznatron überführt. Samuel liess sich vorstehendes Verfahren 1838 für England patentiren. Anthon fand bei Versuchen im Jahre 1840, dass die Methode nicht vortheilhaft sei, einmal sei (nach dem damaligen Stande der Sache) die Oxalsäure zu theuer, das andere Mal werde durch *Kreide* nur der vierte Theil des oxalsauren Natrons zersetzt. Bei Versuchen, die ich anzustellen Gelegenheit hatte, fand ich, dass beim

---

1) Wagner, Handbuch der Technologie, 1859 Bd. II p. 229.

Kochen des zweifach oxalsauren Natrons mit Kreide, besser noch mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk (aus Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak) sich neutrales oxalsaures Natron bildet und die Hälfte der Oxalsäure als Kalksalz sich niederschlägt; kocht man dagegen mit einem Gemenge von Kalkmilch und kohlensaurem Kalk oder nur mit ersterer, so wird das oxalsaure Natron vollständig zersetzt. Hierin liegt also keine Schwierigkeit, auch nicht in dem Preise der Oxalsäure, welcher, wenn die von Possoz[1]) angegebene Methode der Darstellung angewendet wird, ein sehr niederer ist, sondern und hauptsächlich in der Verarbeitung des oxalsauren Kalkes und der zweckmässigen und wohlfeilen Wiedergewinnung der Oxalsäure. — Auf die Schwerlöslichkeit des zweifach oxalsauren Natrons gründet sich übrigens zum Theil Possoz's Verfahren der Oxalsäuredarstellung. Aus einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium lässt sich durch überschüssige Oxalsäure beinahe vollständig das Natron fällen — eine Beobachtung, von der vielleicht bei der Verarbeitung des Abraumsalzes, der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers Gebrauch gemacht werden kann.

7) mittelst Kieselflusssäure. Spilsbury und Maugham liessen sich 1837 für England eine Methode der Sodafabrikation patentiren, nach welcher Kochsalzlösung mittelst Kieselflusssäure gefällt und das ausgeschiedene Kieselfluornatrium durch Kochen mit Kalkmilch in Aetznatron und Kieselfluorcalcium übergeführt wird. Anthon[2]) fand bei Versuchen, die er im Jahre 1840 anstellte, das Verfahren gut und auch billig. Das nämliche Verfahren liess sich 1858 Kessler[3]) für Frankreich pa-

1) Jahresbericht 1858 p. 119, 427; 1862 p. 515; 1863 p. 492.

2) Jahresbericht 1863 p. 228.

3) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 30.

tentiren. Die erforderliche Kieselflusssäure wird nach dem von Gay-Lussac angegebenen Verfahren durch Glühen eines Gemenges von Sand, Flussspath (oder Kryolith) und Kohle — eine Darstellungsart, die seit 1865 E. Karcher und C. M. Tessier du Motay[1]) in England patentiren liessen — erhalten. Das Kieselfluornatrium wird durch Kochen mit Kreide in Soda übergeführt. Die Benutzung der Kieselflusssäure zur Abscheidung der Alkalien aus ihrer wässrigen Lösung verdient alle Beachtung, wenn man die Möglichkeit der Gewinnung des Fluorsiliciums als metallurgisches Nebenproduct zugiebt. Die Ergebnisse der von Bredberg[2]) (unter Mitwirkung von Holmgren und Fittinghoff) im Jahre 1829, und einige Jahre später von Berthier[3]) angestellten Versuche über die metallurgische Gewinnung des Fluorsiliciums bieten gegenwärtig ein erhöhtes Interesse dar[4]).

8) mittelst Thonerde. Seit der Zeit der Anwendung des Kochsalzes zur Sodafabrikation hat man sich unablässig bemüht, die intermediäre Sulfatbildung zu umgehen und aus Kochsalz direct Soda darzustellen. Von Chaptal und Bernard an, die 1793 gleich ihrem Vorgänger Scheele (1775) Bleioxyd zur Kochsalzzersetzung anwendeten, bis auf die der jüngsten Zeit angehörenden oben beschriebenen Versuche Kessler's hinab, der die Ab-

---

1) Jahresbericht 1865 p. 277.

2) Journ. für techn. und ökonom. Chemie 1831 Bd. XII p. 274—283.

3) Berthier, Traité des essais par la voie sèche, Tome I p. 480 (deutsche Bearbeitung von C. Kersten, Leipzig 1835 Bd. I p. 424).

4) Die Bredberg'schen Versuche sind eigenthümlicher Weise von der gesammten Literatur Deutschlands unbeachtet gelassen worden. Die von Berthier sind theilweise angeführt in Percy, Metallurgy, London 1861 Vol. I p. 43 (in der von Fr. Knapp besorgten deutschen Ausgabe Bd. I p. 46), ferner, aber unvollständig, in Th. Scheerer, Lehrbuch der Metallurgie, 1848 Bd. I p. 31.

scheidung des Natrons aus dem Kochsalze mit Hülfe von Kieselflusssäure auszuführen in Vorschlag brachte, ist wol keine Substanz, die entweder das Chlor aus dem Kochsalze unlöslich abzuscheiden, oder mit dem Natron desselben eine unlösliche Verbindung einzugehen oder endlich unter Zuziehung der Elemente des Wassers die Salzsäure aus dem Kochsalz zu treiben vermag, zur Zersetzung des Kochsalzes unversucht geblieben. So ist denn auch die Reihe an die Thonerde gekommen. Wie es scheint, war Tilghman[1]) in London der erste, welcher 1847 die Thonerde zur Sodafabrikation im Grossen anzuwenden in Vorschlag brachte. Die Thonerde (nach dem damaligen Stande der technischen Chemie nur durch Glühen von schwefelsaurer Thonerde darstellbar!) ward in Stücken von 10—12 Kilogr. in einen glühenden Cylinder von feuerfestem Thon gebracht und mit Wasserdampf gemischte Kochsalzdämpfe hindurchgeleitet. Letztere wurden durch Einleiten von Wasserdampf in eine gusseiserne Retorte, worin Kochsalz in glühendem Flusse sich befand, erhalten. Auf der einen Seite bildete sich Salzsäure, welche in einen Condensator strömte, auf der andern Seite eine natron-aluminathaltige Masse, welche ausgelaugt, getrocknet und aufs neue benutzt wurde. Aus der Lauge wurde mittelst Kohlensäuregas Soda und Thonerde erhalten. Das neue Verfahren erregte seiner Zeit grosses Aufsehen und würde vielleicht damals schon in die Industrie eingeführt worden sein, wenn man eine billige Thonerde — entweder natürliche, wie sie die Natur in dem Bauxit[2]) darbietet, oder künstliche, wie sie heutzutage z. B. in der Kryolithindustrie als Nebenproduct auftritt — gekannt hätte, wenn ferner nicht

---

1) Repert. of patent-invent. 1847 Septb. p. 160; Dingl. polyt. Journ. CVI p. 196.

2) Jahresbericht 1865 p. 323, 333.

zur Zersetzung der Kochsalzdämpfe durch die Thonerde Weissglut erforderlich gewesen wäre, ein für die Praxis immerhin höchst misslicher Umstand. So blieb die Angelegenheit *ad acta* gelegt, bis sie in Folge des Bekanntwerdens des Bauxits auf's neue ventilirt wurde. Wie es scheint, waren es die Techniker Lechatellier und Jacquemart, welche in der Aluminiumfabrik zu Nanterre bei Paris und später in der Fabrik zu Salyndres (unter der Direction von Usiglio) in den Jahren 1861 und 62 den Bauxit zur Fabrikation von Natronaluminat benutzten, indem sie das Thonerdemineral mit Kochsalz mischten und über das Gemenge in einem geschlossenen Gefässe oder besser noch in einem Flammenofen bei hoher Temperatur Wasserdampf leiteten. Welche Vorsichtsmaassregeln getroffen waren, um einer Verflüchtigung des Kochsalzes vorzubeugen, ferner auf welche Weise die Salzsäureverdichtung vor sich ging, endlich über die Ergebnisse ist nichts bekannt geworden. Thatsache ist nur, dass das von Morin in den Handel gebrachte Aluminat mittelst Glaubersalz, und nicht mittelst Kochsalz dargestellt ist. Vorstehenden Versuchen reiht sich ein Patent an, welches im Jahre 1863 einem der gründlichsten Kenner der chemischen Industrie Englands, W. Gossage[1]), ertheilt wurde. Der von ihm beschriebene Ofen dürfte aber sehr bald seine Unanwendbarkeit im Grossen beweisen. Trotzdem soll Gossage, wahrscheinlich mit einer wesentlich modificirten Ofenconstruction, im Grossen Soda aus Kochsalz mittelst Thonerde darstellen. Seine Methode hat das mit der von Tilghman herrührenden gemein, dass mit Kochsalzdämpfen gemischte Wasserdämpfe auf die erhitzte Thonerde einwirken. Bestätigt es sich, dass man nach demselben Principe auch Chlorkalium in kohlensaures

1) Dingl. polyt. Journ. CLXVIII p. 224; Jahresbericht 1863 p. 225.

Kali überzuführen vermag, so dürfte damit eine beachtenswerthe Methode der Verwerthung des Chlorkaliums aus dem Carnallit, aus den Mutterlaugen von der Verarbeitung des Meerwassers und aus dem Kelp gegeben sein.

9) mittelst Kieselerde. Kochsalz und Kieselerde vereinigen sich in der Schmelzhitze nicht mit einander, sondern das geschmolzene Kochsalz bildet eine Decke über der Kieselerde, welche sich unverändert am Boden des Schmelzgefässes findet. Lässt man aber zu einem glühenden Gemenge von Kochsalz und Sand Wasserdämpfe treten, so findet Wasserzersetzung statt und es bildet sich kieselsaures Natron und salzsaures Gas. Ersteres wird durch Kohlensäure in Soda umgewandelt. Gay-Lussac und Thénard[1]) suchten auf dieses Verfahren eine Verwendungsart des Kochsalzes weniger für die Soda- als für die Glasfabrikation zu gründen. Das Verhalten des Kochsalzes zur Kieselerde soll nach Karsten (Salinenkunde) Veranlassung gegeben haben, 1843 eine Gewinnungsmethode der Soda zu begründen, die auf obiges Princip hinauskommt. Endlich ist der Vollständigkeit wegen nicht unerwähnt zu lassen, dass W. Gossage[2]) 1863 in seinem oben erwähnten Patente auch auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes (und Chlorkaliums) durch Wasserdampf bei Gegenwart von Kieselerde Rücksicht nahm. Man soll die Lösung des kieselsauren Natrons mit Aetzkalk behandeln, wenn man Aetznatron, mit Kohlensäuregas, wenn man Soda darstellen will. (Dasselbe Verfahren liess sich G. Fritsche[3]) in Biala 1858 für Oesterreich patentiren.)

10) mittelst Borsäure. R. Böhme fand im Jahre 1848, dass Borsäurehydrat Kochsalz bei Gegenwart von

---

1) Loysel, II p. 39.
2) Jahresbericht 1863 p. 227.
3) Jahresbericht 1858 p. 118.

Wasserdämpfen unter Bildung von borsaurem Natron und salzsaurem Gase zersetze. Ersteres könnte durch Kalk in Kalkborat und in Aetznatron übergeführt und aus dem borsauren Kalk die Borsäure ausgeschieden werden, welche von neuem zur Kochsalzzersetzung verwendet wird. Bei der enormen von Jahr zu Jahr zunehmenden Borsäureproduction in Toscana wird die in technischer Hinsicht mit so beachtenswerthen Eigenschaften begabte Borsäure sicher noch manche Anwendungen finden, an die man bisher nicht gedacht hat.

§. 4.

II. Soda aus Glaubersalz. Alle hierauf bezüglichen Vorschläge und Methoden lassen sich in folgender Weise gruppiren:

α) Darstellung von Glaubersalz (Sulfat);

β) Soda aus Sulfat { a) direct, b) indirect.

α) Darstellung von Glaubersalz.

1) aus Kochsalz und Schwefelsäure. Glauber beschrieb 1658 in seiner Schrift „de natura salium“ das Salz, welches beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure zurückbleibt und das später den Namen Glaubersalz oder Sulfat erhielt. Es wird entweder direct dargestellt oder behufs der Verwerthung von bereits benutzter Schwefelsäure gewonnen, so z. B. bei der Reinigung des Solaröles [1]). Eben so könnte die bei der Fabrikation des Nitrobenzols fallende Abgangssäure (deren Menge sich in manchen Anilinfabriken auf mehr als 10,000 Ctr. jährlich belaufen mag) zur Sulfatbereitung Verwendung finden, während sie gegenwärtig meist zur Fabrikation von Superphosphat, von Eisenvitriol, von Wichse u. dgl. dient.

---

1) Vergl. die Arbeiten von Perutz Jahresbericht 1862 p. 676 u. von Breitenlohner Jahresbericht 1865 p. 715.

2) aus Natronsalpeter und Schwefelsäure. Das bei der Darstellung der Salpetersäure, — deren Fabrikation einen mächtigen Aufschwung genommen, seitdem die Bereitung des Nitrobenzols und der Arsensäure für die Theerfarbenfabrikation, die der Schiessbaumwolle, des Sprengöls und ähnlicher explosiven Präparate, des Silbersalpeters für photographische Zwecke etc. etc. enorme Quantitäten von Salpetersäure consumiren — abfallende zweifach-schwefelsaure Natron liefert ebenfalls tausende von Centnern von Glaubersalz und zwar, wie es in einigen französischen Fabriken geschieht, durch Verarbeiten des Salzes auf sogenannte rauchende Schwefelsäure oder durch Calciniren desselben mit einer aequivalenten Menge Kochsalz.

Hierher gehört auch die Glaubersalzbildung bei der Chlorkalkbereitung (nach Dunlop's Patent vom Jahre 1853) in der chemischen Fabrik von Tennant[1]) bei Glasgow, indem man 3 Aequiv. Schwefelsäure auf ein Gemenge von 2 Aeq. Kochsalz und 1 Aeq. Natronsalpeter einwirken lässt, wobei Chlorgas und Untersalpetersäure sich entwickeln, welche letztere man von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt, während Glaubersalz (oder, da man aus praktischen Gründen 6 Aeq. Schwefelsäure verwendet, zweifach-schwefelsaures Natron) zurückbleibt.

3) aus Kochsalz und schwefelsaurer Magnesia. Scheele[2]) beobachtete 1787, dass wenn man Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz mischt und die Mischung bis mindestens 3° unter den Ge-

---

1) Bericht von H. Schwarz, Jahresbericht 1857 p. 104; Bericht von Krieg, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1858 p. 259; vergl. ferner F. Stohmann, Techn. Chemie (2. Aufl.) 1865 Bd. I p. 1364.

2) Scheele, chem. Annal. 1787 Bd. I p. 455.

frierpunkt abkühlt, Glaubersalz heraus krystallisirt und Chlormagnesium in der Mutterlauge zurückbleibt. Dieses äusserst wichtige Factum gab die Veranlassung zur Fabrikation von Glaubersalz überall dort, wo Kochsalz und Bittersalz gemeinschaftlich vorkommen, so in den Mutterlaugen der Salinen in Kissingen, Dürrenberg, Schönebeck, Rehme, Artern etc. etc. (auf diese Weise scheint das Glaubersalz jedoch schon vor dem Bekanntwerden der Scheele'schen Versuche dargestellt worden zu sein, so z. B. zu Friedrichshall bei Hildburghausen, von wo aus seit 1767 Glaubersalz zu medicinischen Zwecken unter dem Namen Friedrichssalz versendet wurde) und in der Mutterlauge von der Verarbeitung des Meerwassers im südlichen Frankreich [1]), wobei man zum Zwecke der Erzeugung niederer Temperatur die Carré'sche Eismaschine verwendet [2]).

Nachdem die Stassfurter Steinsalzlager erschlossen und unter den Abraumsalzen der Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$) aufgefunden worden war, dessen Menge nach F. Bischof [3]) in der 180 Fuss mächtigen Abraumsalzschicht 17 % beträgt, lag es nahe, aus den kieserithaltigen Steinsalzen und den Rückständen der Kalisalzfabriken in Stassfurt Glaubersalz darzustellen, was denn auch seit einigen Jahren ausgeführt wird. Die Ansichten über die Zukunft dieser Glaubersalzfabrikation sind getheilt. Wäh-

1) Vergl. Varrentrapp's Schilderung im Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung 1851; Berlin 1852 Bd. I p. 282.

2) Vergl. Balard's Beschreibung der Glaubersalzfabrikation auf den Salinen am Mittelmeer im Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 376, ferner einen neueren Bericht desselben Chemikers vom 17. Mai 1865 im Bulletin de la société d'encouragement 1865 p. 567 u. Jahresbericht 1865 p. 296.

3) F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle 1864 (im Auszuge Jahresbericht 1864 p. 208).

rend Prinz zu Schönaich-Carolath[1]) ihr das günstigste Prognosticon stellte, äussert sich F. Michels[2]) kühler und besonnener. Letzterer sagt in einer trefflichen Schilderung der Stassfurter Kaliindustrie: „Um sich über die Verhältnisse, unter denen am Mittelmeere die Gewinnung von Glaubersalz aus den Mutterlaugen des Salinenbetriebes mit Meerwasser geschieht, zu informiren und genauere Nachrichten über die bei Merle u. Comp. in Alais im Betriebe befindlichen Carré'schen Eismaschinen, deren Produkte auf der Londoner Ausstellung vom Jahre 1862 ausgestellt waren, einzuziehen, reisten im Winter des Jahres 1864/65 Dr. Grüneberg und Bergassessor Althaus im Auftrage der preussischen Regierung nach Südfrankreich. Das Resultat der Reise war, dass die Carré'schen Frostmaschinen, abgesehen von grossen Mängeln derselben, für die Stassfurter Verhältnisse zur Gewinnung von Glaubersalz durchaus nicht zu empfehlen wären, dass in Stassfurt lediglich die Winterkälte benutzt werden müsse. — Darauf hin wurde denn diese Fabrikation mit natürlicher Kälte im Winter 1864/65 von der Fabrik von Vorster & Grüneberg begonnen und bald auch in mehreren andern Fabriken ausgeführt. Die Produktion betrug in dem sehr kalten und langen Winter des Jahres (1864/65) indess kaum 15,000 Ctr. krystallisirtes Glaubersalz und dürfte im Winter 1865/66 schwerlich trotz bedeutender Vorkehrungen verschiedener Fabriken 100,000 Ctr. krystallisirtes Glaubersalz erreichen. Es ist dies, wenn man erwägt, dass zu 1 Ctr. calcinirtem Glaubersalz circa $2^1/_2$ Ctr. dieses rohen und unreinen krystallisirten Glaubersalzes erforderlich

1) Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1865 p. 1—12.

2) Jahresbericht 1865 p. 289.

sind, also obige 100,000 Ctr. etwa 40,000 Ctr. Sulfat entsprechen, ein nicht sehr bedeutendes Quantum. Dabei werden die Herstellungskosten eines Centners rohen Glaubersalzes etwa 7½ Sgr. betragen, so dass ein Centner Sulfat auf circa 25—30 Sgr. zu stehen kommt, während die Darstellungskosten des aus Kochsalz mit Schwefelsäure fabricirten Glaubersalzes diese Höhe ebenfalls nicht überschreiten. Betrachtet man die Unsicherheit einer lediglich auf Temperaturverhältnisse basirten Industrie, die mehr das Wesen einer Ernte, als das einer Fabrikation trägt, so kann nur die Möglichkeit, einen unangenehmen Ballast, den die Rückstände durch ihre Massen geworden sind, los zu werden, den Fabrikanten bestimmen, diese Fabrikation zu betreiben. Die übertriebenen Erwartungen, die von manchen Seiten an diese Fabrikation geknüpft worden sind, werden sich in keiner Weise bewahrheiten."

Durch Glühen von Bittersalz (mit 7 Aequiv. Wasser) mit Kochsalz lässt sich nach Ramon de Luna[1]) Glaubersalz darstellen, eben so durch Behandeln eines Gemenges von Kieserit mit Kochsalz mit überhitzten Wasserdämpfen und Kochen der Lösung, wie es von Clemm[2]) ausgeführt worden sein soll. Letzteres Verfahren gründet sich auf die von Balard nachgewiesene Bildung eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurer Magnesia, aus dessen Lösung beim Abdampfen sich wasserfreies Glaubersalz niederschlägt. Nach F. Michels[3]) giebt das Clemm'sche Verfahren im Grossen kein günstiges Resultat, indem das auf solche Weise

1) Compt. rend. XLI p. 95; Jahresbericht 1855 p. 59.

2) Bullet. de la société chim. 1864 I p. 297; Jahresbericht 1864 p. 256.

3) Jahresbericht 1865 p. 288.

dargestellte Glaubersalz dem aus Kochsalz und Schwefelsäure erhaltenen gegenüber zu theuer ausfällt.

4) aus Kochsalz und schwefelsaurem Kalk. Es liegen zahlreiche Versuche vor, die Schwefelsäure des Gypses zur Glaubersalzfabrikation zu verwenden. Wenn wir von Hodson's Verfahren (1823)[1]) absehen, welches an Unklarheit leidet und wol nie in Ausführung gekommen ist, so war Tilghman[2]) der erste, der daran dachte, Glaubersalz mit Hülfe von Gyps im Grossen darzustellen. Nach dem von ihm für England genommenen Patente wird ein Thoncylinder mit gleichen Theilen Kochsalz und Gyps gefüllt, rothglühend gemacht und Wasserdampf darüber geleitet. Die entwickelte Säure strömt nach einem Verdichter. Fr. Knapp[3]) erhielt bei einem Versuche im Kleinen reichliche Entwickelung von Salzsäure, so wie Reaction auf Glaubersalz im löslichen Theile des Rückstandes, — wenn ein Glasrohr, nicht aber, wenn ein Flintenlauf gewählt wurde. Er schliesst daraus, dass die Kieselerde des Verbrennungsrohres bei der Zersetzung eine bedenkliche Rolle gespielt habe.

Beim Zusammenschmelzen von Kochsalz und Gyps findet keine Zersetzung statt, wie Trommsdorff[4]), Karsten[5]) und neuerdings H. L. Buff[6]) gezeigt haben; setzt man aber nach dem in England dem Chemiker T. Greenshields[7]) im Jahre 1853 patentirten Verfahren Kokspulver zu und erhitzt, bis kein Chlor sich

---

1) E. F. Leuchs, Fabrikation des Natrons, Nürnberg 1844 p. 65.

2) Repert. of patent-invent. 1847 Septbr. p. 160; Dingl. polyt. Journ. CVI p. 196.

3) Liebig u. Kopp, Jahresber. 1847/48 p. 1052.

4) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 198.

5) Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde 1847 II p. 51.

6) Jahresbericht 1864 p. 170.

7) Journ. f. pract. Chemie LXI p. 123.

mehr entwickelt, so erhält man beim Auslaugen Schwefelnatrium, welches mit Kohlenpulver und kohlensaurem Kalk nach Leblanc's Verfahren in Soda übergeführt wird.

E. F. Anthon's 1864 für Oesterreich genommenes Patent [1]) führt kohlensaure Magnesia durch Gyps in schwefelsaure Magnesia über und letztere durch Kochsalz in Glaubersalz.

5) aus Kochsalz und schwefelsaurem Ammoniak. Die alte Methode der Gewinnung von Glaubersalz (und Salmiak), die sich auf die Zersetzbarkeit einer gemischten Lösung von Kochsalz und schwefelsaurem Ammoniak (der Gasfabriken, der Fabrikation von Knochenkohle etc. etc.) [2]) gründet, ist an vielen Orten noch in Anwendung. Eine neuerdings aufgekommene Modification des Verfahrens besteht darin, dass man das erforderliche schwefelsaure Ammoniak durch Sättigen von rohem kohlensaurem Ammoniak mit schwefliger Säure und Aussetzen an die Luft erzeugt, wo das Sulfit nicht zögert, in Sulfat überzugehen [3]).

6) aus Kochsalz und Eisenvitriol. Dass man mittelst Eisenvitriol und Kochsalz sowol durch Glühen beider als auch durch Mischen der Lösungen der beiden Salze Glaubersalz darstellen kann, ist eine Beobachtung, die, wie es den Anschein hat, an mehreren Orten fast zu gleicher Zeit gemacht worden ist. So beschreibt S. Hahnemann [4]) 1789 das erstere Verfahren, das letztere dagegen

---

1) Jahresbericht 1864 p. 169.

2) Im Jahre 1829 empfahl F. E. Siemens in Pyrmont den Landwirthen Glaubersalz aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz darzustellen. Vergl. Journ. für techn. u. ökonom. Chemie V p. 416.

3) Jahresbericht 1864 p. 190.

4) Crell's chem. Annal. 1789 I p. 205.

H. van der Ballen[1]), Lieblein[2]), Tuhten[3]) und Wiegleb[4]).

Es ist ferner bekannt, dass vor dem Ausbruche der französischen Revolution in Paris eine Sodafabrik von Athenas betrieben wurde, die sich auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch Eisenvitriol gründete. Wie Fr. Engelhart[5]) (gestorben 1833 als Professor der technischen Chemie an der polytechnischen Schule in Nürnberg, Schüler und Freund von Berzelius und genauer Kenner der Industrieverhältnisse Schwedens) mittheilt, werden die eisenvitriolhaltigen Grubenwässer in Falun in Schweden unter Zusatz von Kochsalz auf Eisenvitriol verarbeitet. Das nämliche Princip wurde von Abich zu Schöningen zur Glaubersalzfabrikation eingeführt (und das in Lösung bleibende Eisenchlorür zur Bereitung von Berliner Blau verwendet)[6]). Unbekannt mit obigen Thatsachen liessen sich E. Thomas, Delesse und Boucard[7]) im Jahre 1852 herbei, ein „neues Verfahren der Darstellung des schwefelsauren Natrons“ zu beschreiben, welches auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch eine Eisenvitriollösung sich stützt. Die von Th. Macfarlane[8]) 1864 beschriebene Methode, nach welcher eine Mischung von getrocknetem Eisenvitriol und Kochsalz in einem Luftstrome geglüht wird, hat die Herstellung von Glaubersalz und die

---

1) Beiträge zu den chem. Ann. III p. 112.

2) Crell's chem. Annal. 1790 V p. 406; 1792 II p. 207.

3) Crell's chem. Annal. 1790 II p. 511.

4) Ibid. 1793 I p. 204.

5) J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, 1832 Bd. II p. 489.

6) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 1847 Bd. II. p. 58.

7) Annal. des min. (1852), XIX p. 371; Journ. f. prakt. Chemie LV p. 384.

8) Jahresbericht 1864 p. 171.

von Chlor zum Zweck. Dieses Verfahren soll gegenwärtig in der Sodafabrik in Schöningen adoptirt worden sein[1]).

7) aus Kochsalz und Schwefelkies (Kupferkies etc.). Pyrite oder schwefelkieshaltige Braunkohlen geben mit Kochsalz calcinirt beim Auslaugen Glaubersalz. Dieses Factum war schon im vorigen Jahrhundert bekannt, denn die vom Wohlfahrtsausschusse zur Zeit der ersten französischen Revolution zur Prüfung des damals bekannten Sodafabrikationsverfahrens niedergesetzte Commission hielt (laut Bericht[2]) diese Art der Glaubersalzbildung für vortheilhafter und empfehlenswerther, als die von Leblanc vorgeschlagene. Der Umstand, dass bei der chlorirenden Röstung der Schwefelmetalle bei Hüttenprocessen[3]) ein grosser Theil des Schwefels der Röstpost in dem Röstprodukt als Glaubersalz sich wiederfindet, so dass, als die Silbergewinnung durch die sogenannte Amalgamation noch nicht durch die von Augustin und Ziervogel eingeführten hydrometallurgischen Silbergewinnungsmethoden verdrängt worden war, das Glaubersalz als Hüttenprodukt auftrat, mag die Veranlassung gegeben haben, dass Longmaid[4]) 1850 mit seinem Verfahren der Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelkiesen, unter Entwickelung von Chlor, hervortrat, welches seitdem eine gewisse Berühmtheit erlangt und manche Nachahmer gefunden hat[5]).

---

1) Jahrbuch der Erfindungen von H. Hirzel u. H. Gretschel, Leipzig 1865 Bd. I p. 314.

2) Bulletin des sciences, par la société philom. Tom. I p. 77.

3) Plattner, Die metallurg. Röstprocesse, Freiberg 1856.

4) Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung 1851; Berlin 1852 Bd. I p. 266 (Berichterstatter Varrentrapp).

5) Vergl. die Patente von Brooman (Jahresber. 1857 p. 104) u. von Mesdach (Jahresber. 1858 p. 118).

Die Asche mancher Braunkohle, so z. B. der aus der Nähe der Saline Dürrenberg (preuss. Provinz Sachsen) enthält bis zu 15 % wasserfreies Glaubersalz. N. Gräger[1]) empfiehlt die Verarbeitung dieser Asche auf Sulfat.

8) aus Kochsalz und Alaun (und schwefelsaurer Thonerde). So viel aus den historischen Vorlagen erhellt, war ein gewisser Constantin[2]), Arzt zu Welle bei Osnabrück, der erste, welcher um das Jahr 1750 den Alaun zur Zerlegung des Kochsalzes behufs der Glaubersalzbereitung verwendete. Später wurde dieselbe Zersetzung im Grossen ausgeführt von Gren[3]), S. Hahnemann[4]), Fuchs[5]), Piepenbring[6]) und Tuhten[7]). Seitdem der grösste Theil des Alauns nicht mehr wie früher aus der Alaunerde und dem Alaunschiefer, sondern durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Thon und Kryolith- und Bauxit-Thonerde dargestellt wird, könnte eine auf die Fabrikation von Glaubersalz basirte Zersetzung von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde nur dann Sinn haben, wenn für die Zwecke der Färber, Zeugdrucker, Papierfabrikanten und Weissgerber Chloraluminiumpräparat in den Handel geliefert würde.

9) aus Kochsalz und schwefelsaurem Bleioxyd. Margueritte[8]) liess sich 1855 folgendes Verfahren patentiren: Man erhitzt Kochsalz mit schwefelsau-

---

1) N. Gräger, Fabrikmässige Darstellung chem. Producte, Weimar 1865 Bd. I p. 233.

2) E. Fr. Leuchs, Fabrikation des Natrons, Nürnb. 1844 p. 61.

3) Gren's neueste Entdeckungen in der Chemie VII p. 35.

4) Demachy's Laborant im Grossen, 1792 II p. 34.

5) Crell's chem. Annal. 1789 II p. 46.

6) Crell's chem. Annal. 1790 I p. 510.

7) Crell's chem. Annal. 1790 II p. 510.

8) Jahresbericht 1855 p. 57.

rem Bleioxyd in einem Flammenofen. Es bleibt Glaubersalz zurück, während Chlorblei sich verflüchtigt, welches condensirt und durch Digestion mit Gyps und Wasser wieder in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt wird, welches wiederum zum Zersetzen neuer Mengen von Kochsalz dient. Es ist mithin der Gyps, welcher die zur Glaubersalzbildung erforderliche Schwefelsäure liefert. Anstatt des Gypses könnte auch der Kieserit Verwerthung finden. Verwendet man das in den Zeugdruckereien abfallende schwefelsaure Bleioxyd, so ist der Alaun der Schwefelsäurelieferer.

10) aus Kochsalz und schwefelsaurem Zinkoxyd. Den in den galvanischen Batterien der Telegraphenstationen massenhaft producirten Zinkvitriol suchte Kessler[1]) 1859 durch Kochsalz auf Glaubersalz (und Zinkweiss) zu verarbeiten.

§. 5.

β) Die Methoden der Umwandelung des Glaubersalzes in Soda zerfallen in zwei Kategorien, nämlich in

eine, a) in welcher das Glaubersalz vorher zu Schwefelnatrium reducirt; und in die

andere, b) bei welcher dieses nicht der Fall ist.

Wir nennen die erste Methode a) die indirecte, die zweite b) die directe.

a) Indirecte Methode der Umwandelung des Glaubersalzes in Soda. Das Schwefelnatrium wird stets durch Calciniren von schwefelsaurem Natron mit Kohle (Holzkohle, Steinkohlenklein, Theerasphalt) dargestellt. Auch durch Fäulniss, d. h. durch Zusammenbringen einer Glau-

1) Jahresbericht 1859 p. 244.

bersalzlösung mit faulenden Substanzen hat man vorgeschlagen es zu bereiten.

1) aus Schwefelnatrium und Essigsäure. Duhamel (p. 1) und Marggraf (p. 3) verwandelten das Schwefelnatrium durch Auflösen in Essigsäure (Holzessig) in essigsaures Natron, dampften ab und glühten den Rückstand. Dass beim Glühen des Natronacetates Aceton sich bildet, dessen Condensation die Möglichkeit der Ausführung dieses Verfahrens im Kleinen in Aussicht stellt, war, als die Vorschläge auftauchten, noch nicht bekannt.

2) aus Schwefelnatrium und Eisen (oder Eisenoxyd). Wie bereits Seite 5 angeführt, war es 1777 P. Maleherbe, welcher aus Glaubersalz, Kohle und Eisen Soda darzustellen vorschlug. Das Verfahren ist unter dem Namen des Alban'schen bekannt und gehörte zu jenen, die zur Zeit der französischen Revolution vom Wohlfahrtsausschusse geprüft wurden. Indessen war es schon vorher (1778) in einem Berichte von Macquer und Montigny[1]) günstig beurtheilt worden. Die Alban'sche Methode[2]) bestand darin, das Glaubersalz durch Schmelzen mit Kohle zu Schwefelnatrium zu reduciren und dann das Eisen (Abschnitte von Schwarzblech) zuzusetzen. Die entstehende Masse, wesentlich aus Schwefeleisen und Aetznatron bestehend, wurde der Luft ausgesetzt, wo sie zerfiel, und dann ausgelaugt. Es ist einleuchtend, dass der zur Oxydation des Natriums erforderliche Sauerstoff von den Verbrennungsgasen geliefert werden musste. Im Jahre 1828 stellte F. E. Siemens[3]) (in

1) Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tom. I p. 213.

2) Sie ist ausführlich beschrieben in Loysel, Anleitung zur Glasmacherkunst, 1802 I p. 217.

3) Journ. für techn. u. ökonom. Chemie (1829) V p. 424.

Pyrmont) nach einem ähnlichen Verfahren Soda im Grossen dar, nur zersetzte er das Schwefelnatrium durch ein Gemenge von Braunstein und Eisen. Letztere Methode wurde 1855 von E. Kopp[1]) (in Saverne, Elsass) dahin abgeändert, dass er anstatt des Eisens Eisenoxyd nahm. Das abfallende Schwefeleisen liefert beim Rösten schweflige Säure für die Bereitung der schwefligen Säure und Eisenoxyd, welches von Neuem dient. Es wird mithin das Material für die zur Umwandelung des Kochsalzes in Sulfat erforderliche Schwefelsäure immer wieder gewonnen. Das E. Kopp'sche Verfahren, von der Leblanc'schen Methode sich vortheilhaft dadurch unterscheidend, dass der grösste Theil des Schwefels wieder gewonnen wird und der Kalk und das lästige Calciumsulfuret wegfallen, wurde bereits im Jahre 1856 in einer grossen Sodafabrik in England (Blythe und Benson in Church bei Manchester) angewendet, welche jährlich mehrere tausend Tonnen Soda nach diesem neuen Verfahren producirte.

Den Versuchen und theoretischen Erörterungen A. Stromeyer's[2]) zufolge, hinsichtlich deren auf die Originalabhandlung verwiesen sei, hat das E. Kopp'sche Verfahren Zukunft und dürfte vielleicht die einzige Methode sein, die das Leblanc'sche Verfahren aus dem Felde schlagen könnte.

Eine wässerige Lösung von Schwefelnatrium durch fein gemahlenen Spatheisenstein zu entschwefeln, wie es Habich[3]) vorgeschlagen, ist nicht zu empfehlen, da die Wirkung weder eine schnelle, noch eine vollständige ist.

---

1) Jahresbericht 1856 p. 62; vergl. auch A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 31.

2) Jahresbericht 1858 p. 102.

3) Jahresbericht 1856 p. 68.

Mit Eisenoxydhydrat ist dagegen die Wirkung nach Otto[1]) eine befriedigende.

3) aus Schwefelnatrium und Kohlensäure. Die schon von Gren[2]) gemachte Beobachtung, dass eine wässerige Lösung von Schwefelnatrium durch Kohlensäuregas unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Soda umgewandelt werde, wenn das Einleiten der Kohlensäure bis zur theilweisen Bildung von Natronbicarbonat fortgesetzt wird, ist schon früher zur Sodafabrikation verwendet worden. So stellte Pelletan 1827[3]) in einer Fabrik in Paris Soda nach diesem Verfahren dar, welches Dumas 1829[4]) ausführlich schildert. Ein Jahrzehend später wies Gossage nach, dass 1 Aeq. feuchter Kohlensäure 1 Aeq. Schwefelnatrium vollständig zersetzt, und nach mehr als 20 Jahren kommt derselbe wieder darauf zurück und empfiehlt die Beseitigung des Kalkes[5]).

Dieses Verfahren ist nun unzähligemale beschrieben und in verschiedenen Ländern patentirt worden. Beispielsweise führen wir die Namen einiger Patentinhaber an: Beringer[6]) (1847), W. E. Newton[7]) (1853), Böhringer und G. Klemm[8]) (1854), Hunt[9]) (1861); wir führen ferner an, dass W. Reissig[10]) (1865) nach dem nämlichen Princip Leuchtgas durch Schwefelnatrium von der

1) Otto, Lehrbuch der Chemie 1863 Bd. II 2 Abtheil. p. 334.

2) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 79.

3) Compt. rend. XLII p. 557.

4) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie II p. 490.

5) Gossage, History of the Soda manufacture, Liverpool 1863 p. 22.

6) Dingl. polyt. Journ CIV p. 286.

7) Dingl. polyt. Journ. CXXX p. 210.

8) Dingl. polyt. Journ. CXXXI p. 38.

9) Jahresbericht 1861 p. 165.

10) Jahresbericht 1865 p. 238.

Kohlensäure zu befreien sucht und Soda als Nebenproduct der Leuchtgasfabrikation darstellen will.

Der Grund, warum die Methode der Sodadarstellung aus Schwefelnatrium und Kohlensäuregas mit Ausnahme einer englischen Fabrik (nach H. Fleck[1]) sich nicht einbürgern wollte, lag wol zum guten Theil in der Furcht vor dem Schwefelwasserstoffgas. Die Ueberführung des Schwefelwasserstoffes durch partielle Verbrennung in Schwefel erheischt kostspielige Vorrichtungen, so dass — ungeachtet der höchst beachtenswerthen Vorschläge von E. Kopp[2]) — nur in sehr wenigen Fällen der Sodafabrikant für dieses Verfahren sich entscheiden mochte. Seitdem aber durch Laming und Hills das Eisenoxyd als schwefelwasserstoffabsorbirendes Mittel in die chemische Technik eingeführt wurde, seitdem in London grosse Schwefelsäurefabriken[3]) lediglich nur Schwefel verwenden, der vorher Schwefelwasserstoff war, hat dieses Gas aufgehört, eine Quelle von Inconvenienzen für die Fabrik und deren Adjacenten zu sein. Ein anderes Hinderniss für die allgemeine Einführung des Verfahrens der Sodafabrikation aus Schwefelnatrium und Kohlensäure liegt in dem Umstand, dass nicht aller Schwefel durch das Kohlensäuregas entfernt wird und eine schwefelhaltige Soda resultirt, die nur auf kostspieligem Wege schwefelfrei hergestellt werden kann. Der Grund davon ist wol darin zu suchen, dass nach den Untersuchungen von Gay-Lussac[4]) und von A. Stromeyer[5]) bei der Schmelzung von schwefelsaurem Natron mit Kohle neben kohlensaurem Natron auch ein Polysulfuret des Natriums sich

1) Jahresbericht 1862 p. 226.
2) Jahresbericht 1865 p. 241.
3) Jahresbericht 1863 p. 206.
4) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 95.
5) Jahresbericht 1858 p. 117.

bildet, welches von Kohlensäure nur sehr unvollständig zersetzt wird. Auch Otto[1]) konnte eine leichte und vollständige Zersetzbarkeit des Schwefelnatriums durch zweifach-kohlensaures Natron nicht nachweisen.

4) aus Schwefelnatrium und Thonerde. Die Thatsache, dass Thonerdehydrat aus einer wässerigen Lösung von Schwefelnatrium unter Bildung von Natron-Aluminat Schwefelwasserstoffgas austreibt, ist, seitdem durch das Aufblühen der Kryolith- und Bauxitindustrie die Thonerde massenhaft auftritt, zur Sodafabrikation[2]) zu verwerthen gesucht worden. Das Natron-Aluminat wird durch Kohlensäuregas in Soda und in Thonerde zersetzt, welche letztere zum Zersetzen neuer Mengen von Schwefelnatrium dient.

5) aus Schwefelnatrium und Kupferoxyd (oder Kupferoxydul). C. P. Prückner[3]) (in Hof) und später Persoz[4]) zersetzen das Schwefelnatrium durch Zusatz von Kupferoxydul (Kupferoxyd würde zu viel unterschwefel- und unterschwefligsaures Natron bilden) in Aetznatron und Schwefelkupfer. Die Carbonisation des ersteren, wenn man nicht vorzieht, es als Aetznatron zu verwerthen, geschieht durch Eindampfen der Lauge mit Sägespänen und Calciniren der Masse. Das Schwefelkupfer wird entweder auf Kupfervitriol oder durch Rösten auf schweflige Säure und Kupferoxyd verarbeitet, welches letztere durch schwaches Glühen mit etwas Kohlenpulver in Kupferoxydul zurückgeführt wird.

L. Possoz[5]) sucht die Sodafabrikation mit der Herstellung von Oxalsäure im Grossen zu combiniren, indem er

1) Otto, Handbuch der Chemie 1863 Bd. II 2 Abtheil. p. 341.
2) Jahresbericht 1865 p. 332.
3) Journ. für techn. u. ökon. Chemie XVI p. 416.
4) Journ. f. prakt. Chemie II p. 16.
5) Jahresbericht 1858 p. 119.

nach Prückner's Verfahren aus Schwefelnatrium Natronlauge bereitet und diese bei 150—180° C. auf Sägespäne etc. einwirken lässt. Das oxalsaure Natron, welches dann auf Oxalsäure verarbeitet wird, scheidet sich beim Abdampfen der Lauge unlöslich aus, während die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand durch Calciniren in Soda verwandelt wird.

6) aus Schwefelnatrium und schwefelsaurem Bleioxyd. Dieses Verfahren, nach welchem man nicht Soda, sondern Glaubersalz erhält, wurde nicht zum Zweck der Bereitung von Soda, sondern nur zum Entschwefeln derselben angewendet, so schon 1823 in der Kestner'schen Sodafabrik in Thann, 1827 in der zu Dieuze. Das nämliche Princip ist später von A. Penot[1]) empfohlen worden.

7) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk. Das von Leblanc (Seite 7) entdeckte Verfahren, auf der Einwirkung des Wassers auf ein durch Calciniren erhaltenes Gemenge von Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk beruhend, wobei Schwefelcalcium und kohlensaures Natron sich bilden, besteht darin, ein Gemenge von Glaubersalz (2 Aeq.), kohlensaurem Kalk (2 bis 2,6 Aeq.) und Kohle bis zum Rothglühen zu erhitzen und die dadurch erhaltene Masse auszulaugen, wodurch man einerseits in Lösung kohlensaures Natron und Aetznatron, andererseits Rückstände erhält, die aus Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk und Aetzkalk bestehen.

Ueber die Theorie der Sodabildung[2]) bestehen verschiedene Ansichten. Nach der einen Anschauungs-

---

1) Dingl. polyt. Journ. LIV p. 122.

2) Vergl. A. W. Hofmannn, Reports by the Juries, 1863 p. 24 (in französ. Uebersetzung im Moniteur scientif. 1863 p. 521).

weise nahm man an, dass das Schwefelcalcium in den Rückständen dadurch unlöslich werde, dass es mit einem Theil des überflüssigen Kalkes zu Calciumoxysulfuret zusammenträte. Thénard war der erste, welcher die Existenz eines solchen Oxysulfuretes annahm. Im Jahre 1830 stellte Dumas[1]) dieselbe Hypothese auf und wusste dieselbe so glaubwürdig zu machen, dass sie allgemein angenommen wurde. Er gab der vermeintlichen Verbindung die Formel Ca O, 2 Ca S. Unger[2]), welcher im Jahre 1847 eine umfassende Untersuchung über den Sodabildungsprocess veröffentlichte, schloss sich der Dumas'schen Anschauungsweise an, nur glaubte er aus den Gewichtsverhältnissen seiner Analysen, so wie aus der Analogie mit dem von H. Rose beschriebenen Bariumoxysulfuret für das Oxysulfuret die Formel Ca O, 3 Ca S annehmen zu müssen. Letztere Formel wurde auch von J. Brown[3]) angenommen. Gossage[4]) und Kynaston[5]) waren die ersten Chemiker, welche die Existenz des Calciumoxysulfuretes in Abrede stellten und die von Dumas aufgestellte, durch keinerlei Versuch unterstützte Ansicht angriffen. Sie wurden in ihren Argumenten wesentlich durch die Arbeiten von Dubrunfault[6]) und von Scheurer-Kestner[7]) unterstützt, aus denen gefolgert werden konnte, dass die Annahme eines Calciumoxy-

---

1) Dumas, Traité de chimie II p. 474 oder Handbuch der angewandten Chemie II p. 493.

2) Annal. der Chemie u. Pharm. LXI p. 129; LXIII p. 104; LXVII p. 78.

3) Dingl. polyt. Journ. CXI p. 343; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1044.

4) Gossage, History of the Soda manufacture, Liverpool 1863 p. 16.

5) Jahresbericht 1859 p. 152.

6) Jahresbericht 1864 p. 177.

7) Jahresbericht 1862 p. 228; 1863 p. 234; 1864 p. 173.

sulfuretes in der rohen Soda und den Rückständen durch nichts gerechtfertigt werden könnte.

Zu Gunsten des Calciumoxysulfuretes erhoben ihre Stimme W. Hofmann[1]) (nicht zu verwechseln mit A. W. Hofmann in Berlin) in Dieuze und E. Kopp[2]). Ersterer suchte das Oxysulfuret synthetisch darzustellen, indem er ein Gemenge von 2 Aeq. Kalksulfat und 1 Aeq. Kalk mit Kohle glühte. Da seine Versuche ergaben, dass die so erhaltene Verbindung nicht im Stande war, kohlensaures Natron in Aetznatron überzuführen, so zog er daraus den Schluss, dass sie das Dumas'sche Oxysulfuret sei. In Folge davon glaubte er, in Uebereinstimmung mit E. Kopp, welcher gefunden hatte, dass ein Sodarückstand mit kohlensaurem Natron nur sehr geringe Mengen von Aetznatron gegeben hatte, obgleich in diesem Rückstande über 12 % Kalk gefunden worden waren, den Sodarückstand als eine mit der in Rede stehenden identische Verbindung betrachten zu dürfen. J. Pelouze[3]) spricht in einer umfassenden Arbeit über die Theorie des Sodabildungsprocesses seine Zweifel über die Richtigkeit der von E. Kopp aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse aus und sucht ihn zu einer Wiederaufnahme seiner Arbeit zu veranlassen. Und was den W. Hofmann'schen Beweis betrifft, so zeigte J. Pelouze durch den Versuch, dass beim Glühen des obigen Gemenges sich kein Calciumoxysulfuret, sondern ein Gemisch von Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron bildet, welches selbstverständlich nicht im Stande ist, Soda in Aetznatron umzuwandeln. Der heutige Stand der Frage (Juli 1866) ist also der, dass die Existenz des Calciumoxysulfuretes durch nichts erwiesen ist. Damit

1) Jahresbericht 1865 p. 243.

2) Jahresbericht 1865 p. 248.

3) Compt. rend. (1866) LXII p. 315; Dingl. polyt. Journ. CLXXX p. 373.

stehen auch die während des Druckes der vorliegenden Brochüre veröffentlichten Arbeiten von J. Kolb, Annal. de chim. (4) VII p. 118; Chemic. News no. 329 und 331 (p. 140 und 162), im Einklange.

Dass man durch eine Modification des Leblanc'schen Verfahrens beim Auslaugen der Schmelze sofort eine Lösung von Aetznatron erhält, wird später zur Sprache kommen.

Von Bedeutung vielleicht für die Sodafabrikation ist die von mir zuerst gezeigte Thatsache [1]), dass Schwefelalkalimetalle eben so gut wie die ätzenden Alkalien zur Seifenbildung verwendet werden könnten. J. Pelouze [2]) suchte das Schwefelnatrium anstatt des Aetznatrons in die Seifenfabrikation einzuführen, ein Vorschlag, der vom Standpunkte der practischen Seifenfabrikation aus auf grosse Schwierigkeit stossen wird [3]).

8) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk. Die Verwendung des kohlensauren Barytes (Witherit) anstatt der Kreide oder des Kalksteines bei der Sodafabrikation nach Leblanc, ist von G. Reinar [4]) vorgeschlagen worden. Die Sodarückstände sollten auf Barytpräparate verarbeitet werden.

Die anzuwendenden Gewichtsmengen der Materialien werden sein 100 Thle. Sulfat, 200 Thle. Witherit und 75 Thle. Backkohle. Nun die Versuche, die ich [5]) im Kleinen anstellte, gaben mir durchaus ungenügende Resultate; in allen Fällen enthielt die durch Auslaugen gewonnene Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Schwefelnatrium,

---

1) Jahresbericht 1856 p. 116 und 387.
2) Jahresbericht 1864 p. 258.
3) Jahresbericht 1864 p. 320.
4) Jahresbericht 1858 p. 167.
5) Jahresbericht 1864 p. 168.

selbst wenn die doppelte Menge Witherit genommen worden war. Der Baryt scheint eben in weit geringerem Grade als der Kalk die Eigenschaft zu besitzen, den Schwefel in unlösliche Verbindungen überzuführen. Damit ist aber auch, ganz abgesehen von dem Kostenpunkt, der Anwendung des Witherits bei dem Leblanc'schen Verfahren das Urtheil gesprochen. A. W. Hofmann[1]) sagt, als er bei Gelegenheit der Schilderung der chemischen Producte auf der Londoner Ausstellung die Reinar'schen Vorschläge erwähnt, mit völligem Rechte: „Es ist schwer die Vortheile zu erkennen, die aus der Ersetzung des kohlensauren Kalkes durch eine Substanz hervorgehen sollen, deren Atomgewicht mehr als dreimal so gross ist. Es muss mithin eine viel grössere Masse in dem Ofen erhitzt und bearbeitet werden, wobei endlich ein Rückstand bleibt, der sich zur Darstellung von Barytpräparaten weit weniger eignet als der natürliche kohlensaure Baryt selbst."

9) aus Schwefelnatrium und kohlensaurem Ammoniak. In der Absicht, dem Condensationswasser der Gasfabriken eine zweckmässige Verwendung zu geben, schlug Laming[2]) eine neue Methode der Sodabereitung vor, darin bestehend, die poröse Masse, die man beim Glühen von Glaubersalz mit Kokspulver erhält, mit Condensationswasser (welches kohlensauren Ammoniak enthält) zu befeuchten und in Retorten zu erhitzen, wobei Ammonsulfhydrat sich verflüchtigt. Aus dem Rückstande wird durch Wasser kohlensaures Natron ausgezogen. Das Ammonsulfhydrat wird wieder in kohlensaures Ammoniak übergeführt.

10) aus Schwefelnatrium und kohlensaurer Magnesia. Nach einer Idee von Clemm[3]) soll man

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863 p. 32.

2) Jahresbericht 1863 p. 713; 1864 p. 168.

3) Jahresbericht 1864 p. 257.

Soda darstellen können (?), indem man Schwefelnatrium in wenig Wasser löst, die Lösung mit neutraler kohlensaurer Magnesia mengt und das Gemenge bis auf 300° erhitzt.

§. 6.

b) Directe Methode der Umwandlung des Glaubersalzes in Soda.

1) aus Glaubersalz und essigsaurem Kalk. Die Umwandlung des Glaubersalzes in essigsaures Natron durch essigsauren Kalk und die des essigsauren Natrons durch Glühen in Soda wurde wiederholt vorgeschlagen, so von Crell[1]) 1778, von Millet[2]) 1822, von Mollerat und Payen[3]), von Lampadius[4]) u. s. w. Sie ist begreiflich nur noch von historischem Interesse; dasselbe gilt von den Vorschlägen der Sodabereitung

2) aus Glaubersalz und essigsaurem Bleioxyd, die von Kirwan[5]) (1789) herrühren. In dieselbe Kategorie gehört die Darstellung von Soda

3) aus Glaubersalz und essigsaurem Baryt, die von Anthon 1842[6]) vorgeschlagen wurde.

4) aus Glaubersalz und kohlensaurem Kali. C. F. Hagen[7]) hat 1768 zuerst gezeigt, dass man Glaubersalzlösung durch Potasche zersetzen könne, wo zuerst schwefelsaures Kali und dann Soda herauskrystallisire.

---

1) Crell's chem. Annal. 1778 I p. 101.

2) Leuchs, Fabrikation des Natrons, 1844 p. 128; auch Jahrbuch des polytechn. Institutes in Wien VI p. 547.

3) Dingl. polyt. Journ XIX p. 106.

4) Gmelin, Handbuch der Chemie, 1844 II p. 79.

5) Transactions of the royal Irish Academy for 1789 6 Section no. 1.

6) Hessler's Mittheilungen, 1842 p. 83.

7) C. F. Hagen, Chem. Apothekerbuch, 1778 I p. 127.

Diese Methode wurde von Bergman[1]) bestätigt und 1781 von Wiegleb[2]) und Göttling[3]) empfohlen und später von Accum[4]), Nasse[5]) u. A. beschrieben. Anthon[6]) hat 1840 das Verfahren im Grossen geprüft und gefunden, dass es ein günstiges Resultat giebt.

5) aus Glaubersalz und Aetzkalk. Die Zersetzung des Glaubersalzes wurde von Delius 1789 zuerst ausgeführt, später beschäftigten sich Achard, Scheele[7]), Klaproth[8]), Göttling[9]) und Westrumb[10]) mit demselben Gegenstande und stellten in der That Soda nach diesem Verfahren dar. Anthon zeigte 1840, dass die Zersetzung nur unvollständig erfolge. Trotzdem nahm Claussen[11]) 1853 ein Patent in England auf eine auf vorstehendes Princip sich gründende Sodabereitung.

6) aus Glaubersalz und kohlensaurem Baryt. Die ersten sich hierauf beziehenden Versuche sind um das Jahr 1826 von Kastner in Erlangen angestellt worden, die Ergebnisse waren in keiner Weise befriedigend. Kastner schlug den trockenen Weg ein. Anthon (in Prag), welcher im Jahre 1840 die Versuche Kastner's wiederholte, fand, dass die Zersetzung des Sulfates durch den Witherit nur unvollständig vor sich gehe und die ge-

1) Bergman, Opuscula III p. 312 et 351.

2) Wiegleb, Handbuch der allgem. Chemie, Berlin 1781 p. 72.

3) Göttling, Verbesserte Methode der Salmiakbereitung, Weimar 1782 p. 136.

4) Leuchs, Fabrikation des Natrons, 1844 p. 27.

5) Gehlen's Journ. für Chemie II p. 342.

6) Hessler's Mittheil. 1842 p. 83.

7) Crell's chem. Annal. 1784 II p. 124.

8) Ibid. 1785 II p. 47 und 48.

9) Göttling, Taschenbuch für Scheidekünstler 1785 p. 52.

10) Westrumb, Chem. Abhandlungen, Leipzig 1785 p. 188.

11) Chemical Gazette 1853 p. 20.

schmolzene Masse nur mit grosser Schwierigkeit auszulaugen sei. Zweckentsprechender schien der nasse Weg zu sein. Kölreuter (Director der Sodafabrik zu Villingen am Schwarzwalde) war der erste, der ihn betrat. In seiner im Jahre 1828 veröffentlichten Arbeit[1]) schreibt er vor: durch Fällen von Chlorbarium mit kohlensaurem Ammoniak erhaltenen kohlensauren Baryt nach dem Auswaschen noch in Breiform in eine Auflösung von Glaubersalz zu bringen und mit dieser eine Stunde lang umzurühren. Ein Theil trocken gedachter kohlensaurer Baryt zersetze zwei Theile krystallisirtes Glaubersalz und gebe $1\frac{1}{2}$ Thle. krystallisirte Soda. Die Vorschläge Kölreuter's blieben nicht unbeachtet und wurden unter anderem in Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie[2]) aufgenommen. Bei genauer Prüfung zeigte sich freilich, dass die Zersetzung des schwefelsauren Natrons selbst beim grössten Ueberschusse des kohlensauren Baryts und durch anhaltendes Sieden nicht vollständig erfolgt. Zu den nämlichen Ergebnissen gelangten 1832 Erdmann[3]) und Buchner. Im Jahre 1851 erhielt C. Lennig[4]) aus Philadelphia ein Patent in mehreren deutschen Staaten auf ein Verfahren, mittelst kohlensauren Baryts aus Glaubersalz Soda darzustellen. 1858 machte Kessler[5]) von neuem auf die Zersetzung des kohlensauren Baryts behufs der Fabrikation von Soda aufmerksam. Vor einiger Zeit hat G. Hoffacker[6]) die nämliche Methode in Vorschlag

---

1) Journ. für techn. und ökon. Chemie I p. 365; Dingl. polyt. Journ. XXVII p. 138.

2) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 1847 II p. 117.

3) Journ. für techn. und ökonom. Chemie XIV p. 462.

4) Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1857 p. 82.

5) Génie industriel 1859 p. 109.

6) Jahresbericht 1863 p. 232.

gebracht; Versuche zur Entscheidung der Frage, ob in der That die Zersetzung vollständig ist und unter welchen Bedingungen sie am besten erfolgt, scheinen nicht angestellt worden zu sein. H. Rose[1]) sagte in seiner Arbeit „Ueber die Zersetzung unlöslicher Salze vermittelst der Lösungen auflöslicher Salze“, dass, wenn man kohlensauren Baryt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron behandelt, sehr bald eine Zersetzung stattfindet und der kohlensaure Baryt sich in schwefelsauren verwandelt. Nach einiger Zeit enthält der schwefelsaure Baryt keinen kohlensauren Baryt mehr. Auch beim Kochen des kohlensauren Baryts mit schwefelsaurem Alkali sei die Zersetzung vollständig. Bei Wiederholung der Versuche fand ich die Angaben Rose's bestätigt, doch handelt es sich eben in dem vorliegenden Falle nicht um die Darstellung von reinem schwefelsauren Baryt, sondern um die Bereitung von kohlensaurem Natron, und alle Versuche zeigten mir, dass eine vollständige Umwandlung des Barytcarbonats in Sulfat, also eine technische Ausnutzung des ersteren nicht zu erwarten ist, wenn nicht schwefelsaures Natron in grossem Ueberschusse angewendet wird. Als Resultat der Einwirkung von Glaubersalz auf kohlensauren Baryt erhält man daher stets sulfathaltiges kohlensaures Natron. J. Malaguti[2]) gelangte, als er gleiche Aequivalente von kohlensaurem Baryt und schwefelsaurem Natron mit der nöthigen Menge Wasser kochen liess, zu ähnlichen Resultaten. Nun, vorstehende Versuche zeigen zur Genüge, dass an eine technisch-lucrative Umwandlung des Glaubersalzes in Soda mit Hülfe von kohlensaurem Baryt auf nassem Wege nicht gedacht werden darf, möge man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze arbeiten. Ein

1) Poggend. Ann. (1855) XCIV p. 492.

2) Annal. de chim. et de phys. (1857) (3) LI p. 344.

besseres Resultat erzielt man, wenn man zur Zersetzung des schwefelsauren Natrons sich des zweifach-kohlensauren Baryts bedient. In diesem Falle ist es möglich, mit gleichen Aequivalenten beider Salze eine vollständige Umsetzung herbeizuführen. Bei meinen im Jahre 1857 ausgeführten Versuchen[1]) wurde zunächst kohlensaurer Baryt in Wasser suspendirt und durch die milchige Flüssigkeit Kohlensäuregas geleitet, bis durch Bildung von Barytbicarbonat eine klare Flüssigkeit entstanden war, aus welcher durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Glaubersalzlösung schwefelsaurer Baryt sich ausschied, während zugleich zweifach-kohlensaures Natron sich bildete. Die durch Glühen des letzteren Salzes erhaltene Kohlensäure sollte zur Umwandlung neuer Mengen von kohlensaurem Baryt in Bicarbonat benutzt werden. Später[2]) fand ich, dass eine vollständige Ueberführung des kohlensauren Baryts in zweifach-kohlensaures Salz nicht nöthig sei, und dass eine verhältnissmässig geringe Menge von Barytbicarbonat die Zersetzung des schwefelsauren Natrons vollständig machen könne. Der meiner Methode von Otto[3]) gemachte Vorwurf, dass beim Einkochen der Lösung des zweifach-kohlensauren Natrons schon Kohlensäure ausgegeben werde, indem Natronsesquicarbonat sich bilde, ist mithin nun nicht mehr gerechtfertigt. A. W. Hofmann[4]) sagt in seinem Berichte über die Chemikalien auf der letzten Industrieausstellung zu London, dass bei Wiederholung meiner Versuche Kuhlmann in Lille befriedigende Resultate erhalten habe, aber nur, als er einen

1) Jahresbericht 1857 p. 104.
2) Jahresbericht 1864 p. 166.
3) Otto, Lehrbuch der Chemie 1863 II 2 Abtheil. p. 343.
4) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, 1863 p. 32.

Druck von 4 bis 5 Atmosphären anwendete[1]). Ich glaube jedoch, dass in dieser Angelegenheit das letzte Wort noch nicht gesprochen worden ist.

7) aus Glaubersalz und Aetzbaryt. Die Leichtigkeit, mit welcher eine Glaubersalzlösung durch Barytwasser in schwefelsauren Baryt und Aetznatron umgewandelt wird, hat seit fast 50 Jahren die Veranlassung gegeben, auf obige Zersetzung ein Sodabereitungsverfahren zu gründen. Ein darauf bezügliches Patent erhielt Henry Fuller in London 1819 für England, ein gleiches Patent 1838 Samuel; letzterer stellte Aetzbaryt dar, indem er eine Lösung von Schwefelbarium mit Kupferoxyd kochte und mit der vom Schwefelkupfer abgeschiedenen Lösung Glaubersalz zersetzte. Anthon (in Prag) erhielt im Jahre 1840, als er Samuel's Verfahren im Grossen prüfte, durchaus befriedigende Resultate und hielt schon damals diese Methode dort, wo Aetzbaryt wohlfeil herzustellen ist, für sehr vortheilhaft. Auch G. Hoffacker[2]) (in Stuttgart) empfiehlt dieses Verfahren. Auf Grund vielfacher Versuche über die leichte und vollständige Zersetzbarkeit des schwefelsauren Natrons durch Aetzbaryt in allen möglichen Concentrationsgraden und Temperaturverhältnissen, wobei ich namentlich auch den Angaben H. Rose's[3]) beipflichten muss, dass eine Lösung von Natronhydrat den schwefelsauren Baryt nicht verändert, wenn nur dafür Sorge getragen ist, dass die Kohlensäure der Luft abgehalten ist, schliesse ich mich der jüngst von A. W. Hofmann[4]) ausgesprochenen Ansicht vollständig an,

---

1) Auch C. Brunner — Jahresbericht 1865 p. 234 — redet dem in Rede stehenden Verfahren das Wort.

2) Jahresbericht 1863 p. 233.

3) Poggend. Annal. XCV p. 106.

4) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 64.

dass die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetzbaryt eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Sodafabrikation bewirken würde!

8) aus Glaubersalz und Thonerde oder Bauxit. Ein Gemenge von Sulfat mit Thonerde kann einer anhaltenden Weissglühhitze ausgesetzt werden, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Bei Gegenwart von Wasserdämpfen dagegen geht eine Zersetzung des Sulfates vor sich und es bleibt Natron-Aluminat zurück. Tilghman[1]) breitet das Gemenge des Glaubersalzes mit der Thonerde auf der Sohle eines Flammenofens aus und treibt über die glühende Masse einen Strom von Dampf, während sie ununterbrochen umgerührt wird. Bei Versuchen[2]), die in einer Muffel, also mit Ausschluss der Verbrennungsgase und namentlich der auf das Aluminat zersetzend einwirkenden Kohlensäure, angestellt wurden, ergab sich, dass wenn man auch auf 1 Aequiv. Sulfat 3 Aequiv. Thonerde anwendete, bei der Temperatur, die in der Muffel hervorgebracht werden konnte, doch höchstens 40 Proc. des Sulfates ihr Natron zur Aluminatbildung hergegeben hatten. Das Natron-Aluminat ist aber auf das Material des Bodens der Thonmuffel von zerstörendstem Einflusse. Der Bauxit verhält sich der Thonerde ähnlich. Mit Eisenoxyd allein scheint die Zersetzung des Sulfates leichter vor sich zu gehen, nur ist die zur Einwirkung erforderliche Temperatur eine äusserst hohe und im Fabrikbetriebe kaum zu erreichende. Interessant bleibt immerhin das Factum, dass Eisenoxyd mit Sulfat in andauernder Weissgluth unter Abgabe von schwefliger Säure und Sauerstoff Eisenoxyd-Natron zu bilden vermag, welches beim Behandeln mit

1) Repert. of patent-invent. 1847 Septbr. p. 160; Dingl. polyt. Journ. CVI p. 196.

2) Jahresbericht 1865 p. 328.

heissem Wasser in Eisenoxyd und in Aetznatron zerfällt. Schwefelsaures Kali mit Thonerde sowol, als auch mit eisenoxydhaltigem Bauxit erhitzt und mit Wasserdampf behandelt, geben ebenfalls Kali-Aluminat. Ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron möchte vielleicht zur Aluminatbildung vorzugsweise geeignet erscheinen in Fällen, in welchen die Natur des Alkali's irrelevant ist.

Mit grosser Leichtigkeit lässt sich das Natron des Glaubersalzes in Aluminat überführen, wenn man der Mischung des Sulfates mit der Thonerde, Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Koks, Theerasphalt) zusetzt und dann glüht, überhaupt nach denselben Grundsätzen verfährt, die bei der Herstellung des Glaubersalzglases und bei der von Buchner herrührenden Methode der Darstellung von Wasserglas mittelst Sulfat massgebend sind. Die Fabrikation des Natron-Aluminats nach diesem Principe ist schon realisirt worden[1]. Mit eisenoxydhaltigem Bauxit ist selbstverständlich kein günstiges Resultat zu erzielen, weil in diesem Falle die durch Auslaugen erhaltene Flüssigkeit die bekannte störende Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen neben dem Aluminat enthalten würde, deren Abscheidung mit denselben Uebelständen verknüpft ist, welche das E. Kopp'sche Verfahren der Sodafabrikation aus Sulfat, Eisen und Kohle unfähig machten, die Concurrenz mit Leblanc zu bestehen. Der Bauxit wird mithin nie in dem Zustande, in welchem er in der Natur sich findet, zur Aluminatfabrikation aus Sulfat nach dem Schmelzverfahren Verwendung finden können, es müsste denn eine Varietät gefunden werden, die ihrer Reinheit nach den Namen Diaspor verdiente. Ehe der Bauxit befähigt wird, das Gemenge von Kohle und Sulfat

1) Jahresbericht 1862 p. 307.

(oder Kohle und schwefelsaurem Kali) zu zersetzen, muss er zuerst von dem Eisenoxyd befreit oder mit anderen Worten, es muss aus ihm reines Thonerdehydrat ausgeschieden werden. Oekonomisch ist dieses selbstverständlich nur dann möglich, wenn die Thonerde als Neben- oder Zwischenproduct auftritt. Im Uebrigen schliesse ich mich gerne dem Urtheile Balard's[1]) an, das dem neuen Sodafabrikationsverfahren mittelst Sulfat, Bauxit und Kohle ein günstiges Prognosticon stellt. Dass, wenn die ökonomische Seite der Frage befriedigende Zahlen aufzuweisen vermag, die wohlthätige Rückwirkung auf die technische Verwerthung des Sylvins und Carnallites, überhaupt auf die Industrie der Stassfurter Kalisalze nicht ausbleiben wird, liegt auf der Hand.

9) aus Glaubersalz und Kieselerde. Die Einführung des Glaubersalzes in die Glasfabrikation durch J. von Baader[2]) und die dadurch hervorgerufene Benutzung des Glaubersalzes zur Wasserglasfabrikation nach der Buchner'schen Vorschrift, indem man ein Gemenge von Sand, Kohle und Sulfat in solchen Verhältnissen zusammenschmilzt, dass der Schwefel als schweflige Säure entweicht und nicht als Schwefelnatrium zurückbleibt, ermöglicht die Darstellung von Soda. Es wird zu dem Ende die wässrige Lösung des Natronwasserglases durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt und die ausgeschiedene Kieselerde immer wieder zum Zersetzen von Glaubersalz verwendet.

10) aus Glaubersalz und Bleiglanz (oder Zinkblende). Ob die von Baudrimont und Pelouze[3]) 1833 wahrgenommene Zersetzbarkeit des Glaubersalzes

1) Jahresbericht 1864 p. 173.

2) Jahresbericht 1857 p. 175; 1859 p. 272.

3) Journ. für techn. und ökonom. Chemie XVII p. 264.

durch Erhitzen desselben mit Bleiglanz, wobei (bei Gegenwart von Kieselerde) unter Entweichen von schwefliger Säure Bleioxyd-Natron sich bildet, für die Sodafabrikation (neben gleichzeitiger Bildung von Bleiweiss oder neben der Verhüttung von Bleiglanz) verwerthbar ist, wollen wir dahin gestellt sein lassen. Der Bleiglanz lässt sich durch Zinkblende [1]) ersetzen, in welchem Falle Zinkoxyd-Natron entsteht.

11) aus Glaubersalz und organischen Substanzen. Hierher würde die angeblich [2]) vom Herrn Geheimrath v. Liebig herrührende Methode der Sodabereitung zu rechnen sein, nach welcher man Glaubersalz mit gewissen organischen Stoffen wie mit überschüssigen Sägespänen glüht, wo die gleichzeitig mit dem Schwefelnatrium entstandene Kohlensäure und der Wasserdampf das Schwefelnatrium in Soda überführt. Das Verfahren ist folglich im Principe (nicht aber in der Ausführung) identisch mit dem von Gossage [3]) etc. angegebenen.

§. 7.

III. Soda aus Natronsalpeter. Sieht man von der Verwendung des salpetersauren Natrons zur Fabrikation der Salpetersäure und zur Bereitung von Chlor nach dem Patente von Dunlop und Jumant ab (vergl. Seite 25), wo in beiden Fällen das Natron des Natronsalpeters als Glaubersalz auftritt, so sind nachstehende fünf verschiedene Principien bisher in Vorschlag gebracht oder angewendet worden, um das Natron des Natronsalpeters der Sodafabrikation dienstbar zu machen:

---

1) Jahresbericht 1857 p. 193.

2) Nach der Angabe von Dubrunfaut, Bullet. de la société chim. de Paris 1864 I p. 346.

3) Vergl. Seite 37.

1) aus Natronsalpeter und Kohle. Duhamel (1735) schon wusste, dass wenn man kubischen Salpeter mit Kohlenpulver verpuffe und den Rückstand mit Wasser auslauge, kohlensaures Natron erhalten werde. Die Richtigkeit dieser Beobachtung ward durch Marggraf (1762) bestätigt. E. F. Leuchs[1]) führt in seiner Anleitung zur Fabrikation des Natrons bei Gelegenheit der Besprechung von Anthon's Versuchen über die Darstellung von Soda aus Natronsalpeter durch Verpuffen mit Kohle an, dass diese Methode bei billigeren Preisen des Natronsalpeters wol anwendbar sei;

2) aus Natronsalpeter und Braunstein. Wöhler[2]) hat gezeigt, dass beim Glühen eines Gemenges von Natronsalpeter und Braunstein die Salpetersäure vollständig zersetzt werde und ein Gemenge von Natron und einer niedrigern Oxydationsstufe des Mangans zurückbleibt;

3) aus Natronsalpeter und kohlensaurem Kali. Die ersten Vorschläge, durch Zersetzen gleicher Aequivalente Natronsalpeters und kohlensauren Kalis Kalisalpeter und Soda darzustellen, rühren meines Wissens von E. F. Leuchs[3]) her. Anthon[4]) fand 1840 bei seinen im grösseren Massstabe ausgeführten Versuchen, dass die Methode vorzügliche Resultate gäbe. Später ist sie im Grossen auszuführen gesucht worden von Gentele[5]),

---

1) E. F. Leuchs, Fabrikation des Natrons 1844 p. 140.

2) Ann. der Chemie und Pharm. CXIX p. 375; Jahresbericht 1861 p. 169.

3) E. F. Leuchs, Anleitung zur Fabrikation von Natron 1844 p. 60.

4) Hessler's Mittheilungen 1842 p. 80.

5) Dingl. polyt. Journ. CXVIII p. 200.

Fr. Kuhlmann[1]), G. Schnitzer[2]), Bolley[3]), Wöllner[4]), H. Schwarz[5]) und H. Grüneberg[6]). Letzterer war wol der erste, welcher während des Krimkrieges (1854—55) und später fabrikmässig Kalisalpeter und Soda nach obigem Principe darstellte;

4) aus Natronsalpeter und schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk etc. F. Kuhlmann[7]) zeigte 1862, dass Natronsalpeter beim Glühen mit den genannten Sulfaten in Glaubersalz übergehe und Untersalpetersäure entweiche, welche mit Wasser zusammengebracht, Salpetersäure bilde. Er suchte auf diesen Vorgang ein Verfahren der Salpetersäure- und Glaubersalzfabrikation zu begründen.

5) aus Natronsalpeter und Kieselsäure oder Thonerde. Dass beim Glühen eines Gemenges von Salpeter mit Thon, Bolus oder Thonerde die Salpetersäure ausgetrieben werde, wusste schon 1648 Glauber, der auf dieses Verhalten eine Methode des Scheidewasserbrennens zu gründen suchte. In neuerer Zeit ist man auf die Zersetzbarkeit des Salpeters durch Kieselsäure (Reich[8]) und durch Thonerde[9]) wieder aufmerksam geworden; man könnte auf diese Reaction ein Verfahren der Salpetersäurebereitung gründen, wobei kieselsaures oder thonsaures Natron als Nebenprodukt auftreten, die durch Kohlensäure in Soda überführbar sind.

---

1) Bullet. de la société d'encouragement 1859 p. 567.
2) Jahresbericht 1861 p. 220.
3) Jahresbericht 1860 p. 202.
4) Jahresbericht 1860 p. 204.
5) Jahresbericht 1862 p. 271.
6) Jahresbericht 1862 p. 269.
7) Jahresbericht 1862 p. 240.
8) Jahresbericht 1861 p. 224.
9) Jahresbericht 1865 p. 250.

§. 8.

IV. Soda aus Kryolith. Von dem Kryolith (Natriumgehalt = 32,5 %) war durch einen Grönlandsfahrer ein grosses Stück nach Kopenhagen gekommen. Schumacher[1]) gab davon 1795 die erste Nachricht, und die merkwürdigen Eigenschaften des Minerals wurden nachher durch Abildgaard und d'Andrada genauer bekannt. Klaproth[2]), Vauquelin[3]) und Berzelius[4]) ermittelten seine Zusammensetzung. Der Fundort des Kryoliths blieb indessen lange unbekannt, bis es Giesecke bei seinem Aufenthalte in Grönland gelang, ihn nach langem vergeblichen Suchen aufzufinden. Bis zum Jahre 1849 war der Kryolith nur als Mineral in den Sammlungen zu treffen. Seit dieser Zeit aber beschäftigte sich J. Thomsen in Kopenhagen mit dem Studium des Kryoliths in technischer Hinsicht und entdeckte die Zersetzbarkeit desselben durch Kalk. Zu seinem Bekanntwerden trug auch Heinrich Rose[5]) bei, welcher 1855 die Anwendung des Kryoliths zur Aluminiumfabrikation vorschlug. Die erste kleine Fabrik, die sich mit der Verarbeitung des Kryoliths[6]) abgab, wurde 1857 in Kopenhagen, die erste grosse Fabrik 1858 zu Oeresund bei Kopenhagen angelegt, 1861 eine Fabrik in Harburg errichtet, welcher später solche in Mannheim, Prag, in Schlesien (auf der Silesia bei Saarau) etc. folgten. Der Urheber der Kryolithindustrie ist J. Thomsen.

---

1) Hausmann, Handbuch der Mineralogie 1847 II p. 1443.
2) Klaproth's Beiträge III p. 214.
3) Hauy, Traité II p. 158.
4) Vet. Acad. Handl. 1823 p. 315.
5) Dingl. polyt. Journ. CXXXVII p. 363.
6) Jahresbericht 1862 p. 292.

Die Abscheidung des Natrons (und der Thonerde) aus dem Kryolith kann auf folgende Weise geschehen:

1) aus Kryolith und kohlensaurem Kalk. Nach dieser von J. Thomsen[1]) angegebenen Methode wird ein Gemenge von 1 Aeq. Kryolith mit 6 Aeq. kohlensaurem Kalk in einem Flammenofen erhitzt, die calcinirte Masse mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lösung von Natron-Aluminat durch Kohlensäure in Soda und Thonerdehydrat zersetzt;

2) aus Kryolith und Aetzkalk. Diese Zersetzungsart ist von Thomsen und Tissier[2]) empfohlen und von Sauerwein[3]) gründlichst studirt worden. Aus dem Natron-Aluminat scheidet man die Thonerde durch Digeriren mit überschüssigem Kryolith aus und führt das in Lösung befindliche Fluornatrium durch gelöschten Kalk in Aetznatron über.

3) aus Kryolith und Schwefelsäure. Bei dieser von Persoz[4]) vorgeschlagenen Methode tritt das Natron als Glaubersalz auf.

4) aus Kryolith und Baryt (kohlensaurem und ätzendem). In diesem Sinne hat Wagner[5]) Vorschläge gemacht.

5) aus Kryolith und Natrium. Diese interessante Sodabereitungsweise, die sich dadurch von allen übrigen Methoden unterscheidet, dass sie die einzige ist, bei welcher die Hälfte der producirten Soda aus metallischem Natrium entstanden ist, ist, nach den Vorschlägen

---

1) Jahresbericht 1862 p. 292; 1863 p. 339.

2) Jahresbericht 1857 p. 395.

3) Jahresbericht 1862 p. 297.

4) Jahresbericht 1859 p. 212.

5) Jahresbericht 1863 p. 343.

von Ch. Tissier[1]) mit der Darstellung von Aluminium und Magnesium verbunden. Das auftretende Fluornatrium wird entweder durch Kalk oder durch Magnesia in Aetznatron übergeführt.

§. 9.

V. Soda aus Natronfeldspath. Unter den zahlreichen Vorschlägen, die sich auf die technische Abscheidung der Alkalien aus dem Feldspath und feldspathhaltigen Gesteinen beziehen, ist nur der von Ward[2]) herrührende beachtenswerth. Nach demselben wird der bis zur Feine des Portlandcementes gemahlene Feldspath mit fein gepulvertem Flussspath und einem Gemenge von Kreide und Kalkhydrat gemengt und in einem Cementbrennofen gefrittet. Die Fritte, welche durch den Kreidezusatz porös und deshalb leicht auszulaugen ist, wird mit Wasser ausgelaugt, wodurch das Alkali des Feldspathes im kaustischen Zustande in Lösung tritt. Der ausgelaugte Rückstand wird als Cement verwendet.

§. 10.

Aetznatron. Diese Substanz kommt seit dem Jahre 1851 entweder in Form höchst concentrirter Lauge oder häufiger noch als geschmolzene Masse vor und ist in der Technik, so in der Seifenfabrikation, in der Bleicherei und wo es sonst ging, vollständig an die Stelle des Aetzkalis getreten. Das unreine Aetznatron führt zuweilen den Namen Soda- oder Seifenstein. Was die Bereitung des Aetznatrons betrifft, so bediente man sich früher dazu

1) des kohlensauren Natrons und des Aetzkalkes. Man brachte eine wässerige Lösung von koh-

---

1) Jahresbericht 1863 p. 5.

2) Jahresbericht 1858 p. 150; 1864 p 198; 1865 p. 291.

lensaurem Natron (oder meist Rohsoda), die auf 1 Th. dieses Salzes wenigstens 10 Th. Wasser enthielt [1]), in einem blanken eisernen Kessel mit flachem Boden zum Sieden und setzte so lange Kalkbrei hinzu, bis eine filtrirte Probe in Salzsäure getropft nicht mehr brauste oder Kalkwasser nicht mehr trübte. Die angegebene starke Verdünnung der Lauge ist nothwendig, weil eine Lösung von kohlensaurem Natron die Kohlensäure desto schwieriger an den Aetzkalk abgiebt, je concentrirter sie ist, indem sogar eine sehr concentrirte Natronlauge dem kohlensauren Kalk die Kohlensäure zu entziehen im Stande ist. Die durch Absetzen klar gewordene Lauge wird dann in eisernen Pfannen bis zu einer gewissen Concentration oder bis zur Trockne gebracht. Der Kalkschlamm wird nach dem Abziehen der Natronlauge ausgewaschen [2]), indem man ihn mit Wasser anrührt, letzteres nach dem Absitzen abhebt und durch eine Lage von Koks, Kieselsteinen und Sand filtrirt. Die Waschwässer dienen zum Auslaugen von neuen Mengen von Rohsoda, den getrockneten Kalkschlamm verwendet man statt Kalkstein zur Sodafabrikation. Da der Kalkabsatz selbst nach vollkommenem Auswaschen immer noch eine gewisse Menge Natron zurückhält (Kynaston fand diese Menge zwischen 5 und 6 %, Norman-Tate zwischen 2, 5 und 3 % schwankend), so gehen, wenn diese Rückstände nicht wieder bei der Soda- oder Aetznatrondarstellung Verwendung finden, beträchtliche Mengen Natron verloren. Muspratt hat daher vorgeschlagen, den Kalkniederschlag zu trocknen, zu

1) Die Lösung der Soda darf höchstens das spec. Gew. von $1_{,12}$ haben, welches nach der Gerlach'schen Tabelle einem Gehalt an kohlensaurem Natron von 11—12 % entspricht.

2) Eine eigenthümliche Vorrichtung zum Auswaschen des Kalkabsatzes ist von Bakewell (Dingl. polyt. Journal CLVII p. 340; Jahresbericht 1860 p. 185) beschrieben worden. —

glühen und wieder zur Bereitung von neuer Lauge zu benutzen, bis die Unreinigkeiten der Soda sich endlich zu sehr darin angehäuft haben.

Vorstehendes Verfahren ist kostspielig und der Zweck ist dabei nur mit verdünnten Laugen zu erreichen; wenn man die Lauge nachher durch Abdampfen concentrirt, so zieht ein Theil des Aetznatrons wieder Kohlensäure aus der Luft an. Um an Brennstoff beim Abdampfen so verdünnter Flüssigkeiten zu sparen, ahmt man jetzt in vielen Fabriken das von Dale gegebene Beispiel nach, welcher die verdünnte Natronlauge zum Speisen seines Dampfkessels benutzt und ohne Nachtheil darin bis auf das spec. Gewicht von $1,_{24}$ bis $1,_{25}$ bringt. Hierauf wird die Lauge in gusseisernen Kesseln bis auf $1,_{9}$ spec. Gewicht abgedampft, bei welchem Concentrationsgrade sie beim Erkalten erstarrt.

2) Die Anwendung des Kalkes zur Umwandelung der Soda in Aetznatron ist längst verlassen, vielmehr stellt man bei der Sodafabrikation nach Leblanc's Verfahren sofort Aetznatron dar. Diess geschieht dadurch, dass man die Quantität Steinkohle, welche man dem Gemenge von Sulfat (Glaubersalz) und Kalkstein (Kreide) zusetzt, etwas vergrössert und die gewonnene Rohsoda sofort mit Wasser von 50° auslaugt. Nachdem man die Lauge sich hat klären lassen, concentrirt man sie durch Abdampfen, wobei Kochsalz, Glaubersalz und kohlensaures Natron sich ausscheiden und die Flüssigkeit eine ziegelrothe Farbe annimmt, von einer eigenthümlichen Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen herrührend. Ihrer Farbe wegen heisst die Flüssigkeit rothe Lauge (liqueurs rouges, *red liquors*). Diese Flüssigkeit wurde früher immer und wird auch jetzt noch zum Theil auf Soda verarbeitet, trotzdem dass sie hauptsächlich Aetznatron enthält. Indem also der Sodafabrikant aus dem Aetznatron

kohlensaures Natron und der Seifenfabrikant und Bleicher aus dem kohlensauren Natron wieder Aetznatron darstellt, wird Zeit und Arbeit verdoppelt. Die Verarbeitung der rothen Lauge auf Aetznatron tauchte 1853 auf, in welchem Jahre Gossage ein Patent nahm, nach welchem er zunächst das Schwefelnatrium oxydirte, indem er die Flüssigkeit durch einen mit Koks gefüllten Thurm laufen und dort einem Luftstrome begegnen liess; das Schwefeleisen, welches durch das Schwefelnatrium in Lösung erhalten worden war, schlug sich nieder. Sodann wurde mittelst Chlorkalk die unterschweflige Säure oxydirt und hierauf bis zu $1,_{45}$ spec. Gewicht abgedampft. Die ausgeschiedenen Salze liess man sich absetzen und dampfte schliesslich die abgezogene Flüssigkeit ein. Die ausgeschiedenen Salze, welche wesentlich aus kohlensaurem Natron bestanden, wurden auf Soda verarbeitet. Das Verfahren von Gossage wird gegenwärtig nicht mehr angewendet, weil man nach ihm kein völlig eisenfreies Aetznatron erhält (nach Pauli[1]). Nach dem gegenwärtig allgemein eingeführten Verfahren der Verarbeitung der Rothlauge wird die Lauge in grossen gusseisernen Kesseln oder Pfannen erhitzt und, nachdem sie eine hohe Temperatur erlangt hat, nach und nach auf je 100 Kil. des zu erzielenden Aetznatrons mit 3—4 Kil. Natronsalpeter versetzt. In dem Verhältnisse, als das Wasser entweicht, reagirt der Natronsalpeter auf das Schwefelnatrium und das immer vorhandene Cyannatrium ein und es findet reichliche Ammoniak- und Stickstoffgasentwickelung statt. Ein Theil dieses Ammoniaks rührt von der Zersetzung der Cyanüre her, ein anderer und zwar bei weitem der grösste Theil ist eine Folge der Oxydation der Schwefelmetalle, wobei Wasser zersetzt wird und der Wasser-

1) Polyt. Centralbl. 1862 p. 1030; Jahresber. 1862 p. 232.

stoff die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Das Eisen scheidet sich als Eisenoxyd ab. Wenn die abgedampfte Masse die Dunkelrothglühhitze erreicht, bemerkt man auf der Oberfläche fein zertheilten Graphit[1]) als Zersetzungsproduct des Cyans (vielleicht rührt der Graphit auch zum Theil aus dem Gusseisen der Abdampfpfanne her). Der Vorgang bei der Oxydation des Schwefelnatriums durch Natronsalpeter kann durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden, wobei auf die gleichzeitig vorhandene unterschweflige Säure keine Rücksicht genommen ist;

$$\alpha)\quad Na_2S + \left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ Na \end{matrix}\right\}\Theta + 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix} S''\Theta_2 \\ Na_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + NH_3$$

$$\beta)\quad 5\,Na_2\,S + 8\left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ Na \end{matrix}\right\}\Theta + 4\,H_2\,\Theta = 5\left.\begin{matrix} S''\Theta_2 \\ Na_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + 10\left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + 8\,N$$

Die Art der Reaction ist zum grössten Theile von der Temperatur der erhitzten Lauge abhängig. Zwischen 138 und 143° geht der Natronsalpeter einfach in salpetrigsaures Natron über, bei 155° entwickelt sich Ammoniak unter stürmischem Aufschäumen der Flüssigkeit. Die Menge des hierbei sich entwickelnden Ammoniaks ist so bedeutend, dass eine Condensation desselben äusserst lohnend erscheint; man würde in diesem Falle den zum Abdampfen dienenden Kessel mit einem gewöhnlichen Koksthurm verbinden. Bei weiterer Concentration der Lauge, so dass der Siedepunkt über 155° liegt, tritt die Ammoniakentwickelung auf und es findet reichliche Entwickelung von Stickstoffgas statt. Um an Natronsalpeter

1) Die Bildung des Graphits aus dem Cyannatrium bei der Bereitung von Aetznatron wurde zuerst von Pauli beobachtet. Vergl. Dingl. polyt Journ. CLXI p. 129; Jahresber. 1861 p. 170. —

zu sparen — 1 Tonne = 22 Ctr. Aetznatron nehmen immerhin $0,_{75}$ bis 1 Ctr. Natronsalpeter in Anspruch — treibt man in einigen Fabriken mit Hülfe einer Luftpumpe atmosphärische Luft 6—8 Stunden lang in einem dünnen Strahle durch die heisse Lauge. Dadurch wird das Schwefelnatrium oxydirt und die Flüssigkeit entfärbt. Nachdem die Lauge von dem Eisenoxydschlamme abgegossen, wird sie bis zu $1,_{9}$ spec. Gew. abgedampft, wo sie dann nach dem Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die eine zarte bläuliche oder grünliche Färbung besitzt, von Spuren Mangan herrührend, welche aus dem zur Sodafabrikation benutzten Kalkstein stammen [1]).

Im Jahre 1858 schlug Ordway [2]) vor, die schwefelnatriumhaltige Natronlauge mit gröblich gepulvertem Eisenoxyd zu mischen und dann erst zur Trockne abzudampfen. Durch das Eisenoxyd wird das Natron fein zertheilt und die Masse porös; in diesem Zustande werden die Schwefelmetalle, die schweflig- und unterschwefligsauren Salze mit Leichtigkeit oxydirt. Nach dem Glühen laugt man die Masse aus und lässt das Eisenoxyd sich absetzen, welches wiederholt in Anwendung gebracht werden kann. Die klare Lauge wird dann abgedampft. E. Kopp [3]) macht bei Gelegenheit der Besprechung darauf aufmerksam, dass die Entschwefelung der Rohlauge auch vielleicht durch Kupferoxyd und durch Spatheisenstein

1) Vergl. H. Fleck, Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 357; Jahresbericht 1862 p. 225; Pauli, Polyt. Centralbl. 1862 p. 1030; Kuhlmann, Dingl. polyt. Journ. CLXVI p. 199; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1236; Jahresber. 1862 p. 233; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 27; Jahresber. 1863 p. 221.

2) Dingl. polyt. Journ. CLI p. 426; Jahresber. 1859 p. 156.

3) Répert. de chim. appl. II p. 114.

(nach der Angabe von Habich[1]) geschehen könne. — Das Verdampfen einer sehr concentrirten Natronlauge bis zur Trockne hat seine Schwierigkeiten, weil die Lauge bei einem gewissen Punkte der Concentration übersteigt. Diesem Uebelstande lässt sich, wie es in Lancashire geschieht, dadurch abhelfen, dass man das sogenannte Geyserprincip anwendet, d. h. in den Abdampfkessel einen umgekehrten Trichter aus Schwarzblech bringt, der nur an wenigen Stellen die Wände des Kessels berührt. Die im Innern des Trichters aufsteigende und schäumende Flüssigkeit läuft an dem Trichter wieder zurück, wodurch das zu heftige Sieden der Lauge ausserhalb des Trichters verhindert wird. — Das Aetznatron wird, um es zu reinigen, in einem gusseisernen Gefässe geschmolzen und der sich hierbei bildende Schaum sorgfältig abgenommen. Wird die Masse dann noch mehrere Stunden lang rothglühend erhalten, so scheiden sich blumenkohlähnliche Krystallmassen ab, welche aus kieselsaurer Thonerde, Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und etwas Kalk bestehen. Die klare geschmolzene Masse wird abgegossen; sie enthält kleine Mengen von kohlensaurem Natron, aber keine Thonerde und kein Eisenoxyd (Ralston[2]) und Pauli[3]). In einigen Sorten käuflichen Aetznatrons fanden sich nach Chandelon (a)[4]) und Renner (b u. c)[5]):

	a.	b.	c.
Natron	$50{,}_5$	$72{,}_8$ (Natron und Wasser)	$64{,}_{14}$ (Natron und Wasser)
Wasser	$47{,}_2$		
Kochsalz	$1{,}_8$		—

1) Jahresbericht 1856 p. 68.
2) Rep. of patent-invent. 1861 p. 496; Jahresber. 1861 p. 168.
3) Dingl. polyt. Journ. CLXIV p. 75; Jahresber. 1862 p. 233.
4) Jahresber. 1863 p. 231.
5) Dingl. Journ. CLXVI p. 292; Jahresber. 1863 p. 231.

	a.	b.	c.
Kohlensaures Natron	Spuren	$9{,}2$	$4{,}1$
Schwefelsaures Natron	Spuren	$14{,}9$	$27{,}33$
Kohlensaurer Kalk	Spuren	$1{,}3$	—
In Wasser Unlösliches	Spuren	$0{,}1$	—
Unterschwefligs. Natron	$0{,}5$	—	—

Reichardt[1]) fand in einem äusserlich untadelhaften Aetznatron $33{,}2$ % Kochsalz.

3) Die Darstellung von Aetznatron aus schwefelsaurem Natron und Aetzbaryt, wobei als Nebenproduct Barytweiss auftritt, ist eine sehr zu beachtende. Sie wurde wiederholt in England patentirt, so 1819 Fuller und 1838 Samuel. Anthon in Prag erhielt bereits im Jahre 1840 befriedigende Resultate, als er die Methode im Grossen versuchte und hielt schon damals diese Methode dort, wo Aetzbaryt wohlfeil herzustellen ist, für sehr vortheilhaft. Auch G. Hoffacker[2]) empfiehlt dieses Verfahren. R. Wagner[3]) schliesst sich auf Grund vielfacher Versuche über die leichte und vollständige Zersetzbarkeit des schwefelsauren Natrons durch Aetzbaryt bei allen Concentrationsgraden und Temperaturen, wobei er den Angaben H. Rose's beipflichten muss, dass eine Lösung von Aetznatron den schwefelsauren Baryt nicht verändert, wenn nur für Abschluss der Kohlensäure der Luft Sorge getragen ist, der neuerdings von A. W. Hofmann[4]) ausgesprochenen Ansicht an, dass die fabrikmässige Darstellung von wohlfeilem Aetznatron eine Umwälzung in dem bisherigen Verfahren der Sodafabrikation bewirken würde.

---

1) Dingl. Journ. CLXXII p. 449.
2) Dingl. polyt. Journ. CLXIX p. 76; Jahresber. 1863 p. 233.
3) Dingl. polyt. Journ. CLXXIII p. 209.
4) Reports by the Juries 1863 p. 32.

4) v. Schaffgotsch[1]) hat gefunden, dass Eisenoxyd aus kohlensaurem Natron beim Schmelzen Kohlensäure austreibt, die Verbindung $Fe_2 O_3$, Na O bildend, welche mit Wasser zusammengebracht in Aetznatron und Eisenoxyd zerfällt. Eine technische Anwendung dieses Vorganges ist bis jetzt nicht gemacht worden.

5) Bei der Verarbeitung des Kryoliths wird zuweilen Aetznatron als Nebenproduct erhalten. Zersetzt man den Kryolith ($Al_2 Fl_3$, 3 Na Fl) mit Aetzkalk, wie es gewöhnlich in den Kryolithfabriken der Fall ist, so erhält man Fluorcalcium und in Lösung Natron-Aluminat ($Al_2 O_3$, 3 Na O). Um die Thonerde vom Natron zu trennen, fällt man erstere mit Kohlensäuregas, wobei in Lösung kohlensaures Natron bleibt, oder man fällt nach dem Vorschlage von Sauerwein[2]) durch Kochen der Lösung des Natron-Aluminats mit überschüssigem Kryolith, wobei man Thonerde und Fluornatrium erhält: $Al_2 O_3$, 3 Na O + $Al_2 Fl_3$, 3 Na Fl = 2 $Al_2 O_3$ + 6 Na Fl. Die Lösung des Fluornatriums wird mit der entsprechenden Menge Kalkbrei gekocht und dadurch in Aetznatron verwandelt, welche Lauge dann von dem unlöslichen Fluorcalcium getrennt wird. Nach der nämlichen Methode stellt man in den Aluminiumfabriken, die Kryolith verarbeiten, nach Tissier[3]) aus den aus Fluornatrium bestehenden Rückständen Aetznatron dar.

6) Eine interessante Methode der Darstellung von Aetznatron, die einer technischen Ausbildung fähig ist, gründet sich auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch Kieselflusssäure und Ueberführbarkeit des Kieselfluornatriums durch Aetzkalk in

---

1) Handbuch der Chemie von Gmelin III p. 256.

2) Dingl. polyt. Journ. CLXV p. 443; Jahresber. 1862 p. 299.

3) Compt. rend. LVI p. 848; Journ. f. pract. Chemie LXI p. 50; Jahresber. 1863 p. 233.

Aetznatron. Vorstehendes Verfahren wurde zuerst im Jahre 1837 den englischen Chemikern Spilsbury und Maugham patentirt. Anthon in Prag fand bei Versuchen, die er im Jahre 1840 im Grossen anstellte, das Verfahren gut und auch billig. Ohne, wie es scheint, von seinen Vorgängern etwas zu wissen, liess sich Kessler[1]) 1858 in Frankreich ein Patent ertheilen, nach welchem man Kieselflusssäure, die man wol am besten als Nebenproduct der Kryolithindustrie darstellt, zum Fällen einer concentrirten Kochsalzlösung verwendet. Das sich bildende Kieselfluornatrium Fl Na, Si Fl_2 wird bis zum Rothglühen erhitzt, wobei Fluorsilicium entweicht und Fluornatrium zurückbleibt, welches durch Aetzkalk in Aetznatron übergeführt wird. Das beim Glühen des Kieselfluornatriums entweichende Fluorsilicium wird in Wasser aufgefangen, wodurch sich unter Abscheidung von Kieselgallerte eine neue Portion Kieselflusssäure bildet, die zum Niederschlagen von neuem Kochsalz dient. Das Fluorcalcium dient wieder zur Bereitung der Kieselflusssäure. Die als Nebenproduct fallende Kieselgallerte wird ebenfalls wieder zur Kieselflusssäuredarstellung verwendet oder wie unlängst[2]) vorgeschlagen, zur Bereitung von Wasserglas, zur Fabrikation von Cement, zur Entkalkung des Rübensaftes, des Glycerins, des Speisewassers für die Dampfkessel, zur Fabrikation von alaunfestem Ultramarin, zur Darstellung von Salpetersäure u. s. w. benutzt.

7) Auch aus dem Natronsalpeter lässt sich Aetznatron darstellen, und zwar nach Wöhler[3]), indem man den zerriebenen Natronsalpeter und zerschnittenes Kupferblech in abwechselnden Schichten in einen eisernen oder

1) Jahresbericht 1863 p. 228.

2) Dingl. Journ. CLXXII p. 381.

3) Annal. der Chemie u. Pharmac. LXXXVII p. 373.

kupfernen Tiegel bringt und diesen bedeckt, etwa eine halbe Stunde lang, mässiger Glühhitze aussetzt. Auf 1 Th. Natronsalpeter nimmt man 2 Th. Kupfer. Nach dem Erkalten wird die Masse im Tiegel mit Wasser behandelt, wobei starke Erhitzung stattfindet und die Flüssigkeit stehen gelassen, bis sie sich vollständig geklärt hat. Das zurückbleibende Gemenge von Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallischem Kupfer lässt sich bei einer neuen Bereitung von Lauge wieder benutzen. Später hat Wöhler gezeigt[1]), dass beim Glühen von Natronsalpeter mit Braunstein bei Luftabschluss kein mangansaures Natron, sondern Aetznatron sich bildet. Ihrer Kostspieligkeit wegen ist letztere Methode begreiflicherweise zur Bereitung von Aetznatron im Grossen ungeeignet.

8) Unter den vielfachen Vorschlägen, aus Schwefelnatrium Aetznatron darzustellen, verdient nur der von C. P. Prückner[2]) in Hof in Bayern (später auch von Persoz) Beachtung, nach welchem das durch Glühen von Glaubersalz mit Kohle erhaltene Schwefelnatrium in wässeriger Lösung durch Kochen mit Kupferhammerschlag (also wesentlich Kupferoxydul; Kupferoxyd würde zu viel unterschwefligsaures Natron bilden) in Schwefelkupfer und Aetznatron übergeführt wird. Das Schwefelkupfer wird wieder nutzbar gemacht, indem man es an der Luft in Kupfervitriol übergehen lässt, oder indem man es röstet. Das im letztern Falle zurückbleibende Kupferoxyd wird durch Glühen mit kohlehaltigen Körpern, z. B. mit Paraffin u. s. w. in Kupferoxydul übergeführt.

Würzburg, d. 10. Aug. 1866.

---

1) Annal. der Chemie u. Pharm. CXIX p. 375; Jahresber. 1861 p. 169.

2) Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie XVI p. 416; Jahresbericht 1857 p. 102.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.





Druck von Otto Wigand in Leipzig.